This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

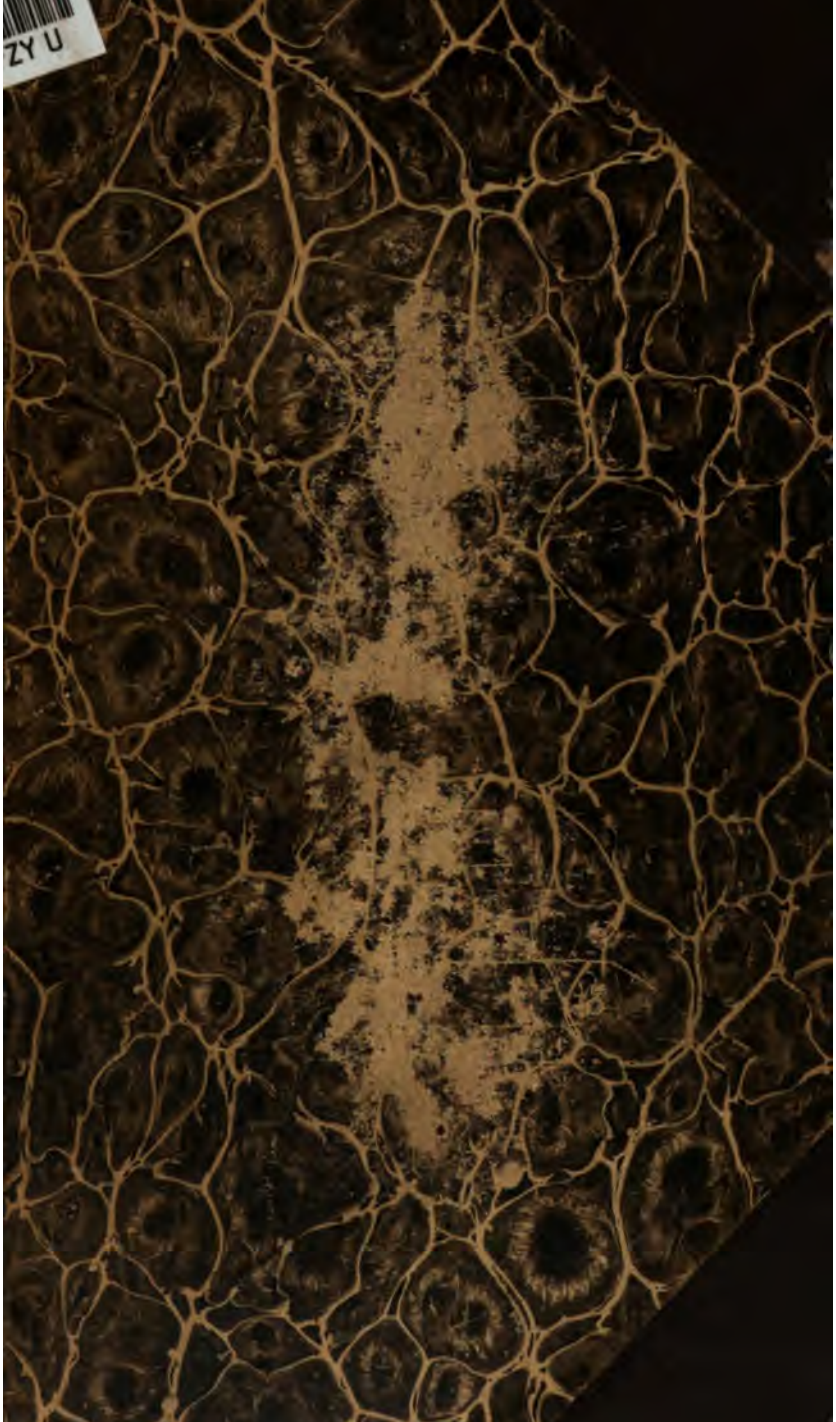
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.



KE1049

HARVARD UNIVERSITY

LIBRARY OF THE

CHEMICAL DEPARTMENT

BOUGHT FROM THE GIFT OF

EDWARD MALLINCKRODT

OF ST. LOUIS

AUG 25 '23

AUG 15 '23

V. v. RICHTER'S

CHEMIE

DER

KOHLENSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

ZEHNTE AUFLAGE.

NEU BEARBEITET
VON

DR. R. ANSCHÜTZ

O. Ö. PROFESSOR DER CHEMIE UND DIRECTOR DES CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT BONN

IN GEMEINSCHAFT MIT

DR. G. SCHROETER

PRIVATDOCENT DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN.

ERSTER BAND

DIE CHEMIE DER FETTKÖRPER.

MIT IN DEN TEXT GEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BONN
VERLAG VON FRIEDRICH COHEN
1903.

KE 1049

~~organ 6 f.~~

HARVARD COLLEGE
May 24, 1940
LIBRARY

Transferred from Chem. Laboratory
APR 22 1904

Hellmuth acft.
(Chemical Lab)
(2 vols)

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich Herausgeber und Verleger vor.

DEM ANDENKEN

AUGUST KEKULÉ'S

GEWIDMET

VOM HERAUSGEBER

Vorwort.

Die Bearbeitung dieser Auflage, der vierten von mir besorgten, konnte ich nur zum Theil selbst durchführen. Von den Glycolen an übernahm sie mein langjähriger Mitarbeiter am zweiten Band dieses Lehrbuches, Herr Privatdocent Dr. Georg Schroeter.

An der im Vorwort zur siebenten Auflage besprochenen Eintheilung des Stoffes wurde im Wesentlichen nichts geändert, sondern nur die wichtigeren Entdeckungen an der richtigen Stelle eingeschoben oder in den vorhandenen Stoff verarbeitet. Natürlich ist der Umfang des Buches wiederum gewachsen, was sich auch nicht vermeiden lässt, wenn man nicht die Auswahl des Stoffes viel mehr beschränkt. Allein an kurzen Lehrbüchern der organischen Chemie ist kein Mangel, während die vorgeschrittenen Chemiker, die in der chemischen Industrie wirkenden Fachgenossen und wohl auch die Docenten der Chemie ein Buch mit Vortheil verwenden werden, das in leicht übersehbarer Anordnung das Wichtigste der neuen Arbeiten auf dem Gebiete der gesammten organischen Chemie mit Literaturangaben berücksichtigt. Der grössere Druck der hauptsächlichsten Kapitel und Abschnitte gestattet übrigens auch dem Anfänger, sich an der Hand des Buches in die organische Chemie einzuarbeiten.

In der vorliegenden Auflage haben eine Reihe von Arbeiten grössere Einschiebungen und Umänderungen erfordert, von denen ich die folgenden hervorheben möchte.

In den einleitenden Kapiteln waren einige Zusätze nöthig: Die Einwirkung von Tesla-Strömen auf die Dämpfe organischer Substanzen (S. 67). Der Einfluss von Salzen auf das optische Drehungsvermögen (S. 67). Ueber Racemkörper (S. 69). Die

Sonnenwirkung auf Carbonyl- und Alkohol-Gruppen enthaltende Kohlenstoffverbindungen (S. 80). Ueber electrolytische Synthesen (S. 81).

Eine grosse Bereicherung erfuhren die mit Hülfe metallorganischer Verbindungen ausführbaren Synthesen durch Verwendung der Magnesiumalkylhaloïde (S. 128, 209, 277, 338, 438 u. a. m.). Auch wurden die Acetylenmetallverbindungen zur Synthese von Acetylenaldehyden und Acetylenketonen herangezogen (S. 239, 255).

Dem Aether waren das Aethylhydroperoxyd und Diaethylhydroperoxyd, den Ketonen die Acetonsuperoxyde anzugliedern (S. 153, 247). Die Geschichte und die Beschreibung des Verhaltens der Nitroparaffine mussten umgearbeitet werden (S. 176).

Die Chemie der Stickstoffverbindungen der Alkoholradicale ist durch die Untersuchungen über die Trialkylaminoxyde (S. 197), sowie durch die Erforschung der Constitution der Dinitroaethylsäure (S. 197) vervollständigt worden.

Dem Abschnitt über Knallsäure wurde eine geschichtliche Darlegung eingefügt (S. 274).

Zu den Monocarbonsäureanhydriden sind die gemischten Säureanhydride, besonders das Acetylformoxyd hinzugekommen (S. 301). Von den anderen Carbonsäurederivaten sei auf die Säurehydrazide und die Säureazide hingewiesen (S. 306). Die Untersuchungen über Polymerisation ungesättigter Carbonsäuren gaben an verschiedenen Stellen Anlass zu Neueinfügungen (S. 321, 332, 549, 617, 636).

Auf dem Gebiete der Glycole und ihrer nächsten Oxydationsproducte veranlassten die Arbeiten über die Condensation von Aldehyden mit Alkalien eine Reihe von Verbesserungen und Ergänzungen (S. 338, 339, 365). Der Glycolylaldehyd ist jetzt ein ziemlich leicht zugänglicher, wohl gekennzeichneter Körper geworden, wie denn überhaupt die Aldehydalkohole von verschiedenen Seiten bereichert wurden (S. 363—365). Die Dialdehyde haben durch den Succindialdehyd einen werthvollen Zuwachs erhalten (S. 372).

Von den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Alkoholcarbonsäuren haben die Nitrofettsäuren eine berichtigende und ergänzende Umarbeitung erfordert (S. 407, 423). Besonders aber wird das Gebiet der Amino- sowie der Diaminocarbonsäuren in

Folge ihrer genetischen Beziehungen zu den Eiweisskörpern eifrigst durchforscht (S. 415, 416, 567, 568). Hervorzuheben sind in diesem Abschnitt ferner die Arbeiten über die Betaïne (S. 414, 417, 418), sowie die Methode der Ueberführung carbocyclischer Ketoxime in δ-, ε- und ζ-Lactame (S. 418, 419, 420), der die Methode der Spaltung cyclischer Ketone mittelst Sulfomonopersäure zu Lactonen gegenübersteht (S. 402).

Zu dem Kapitel Acetessigester- und ähnliche Condensationen wurden neue interessante Beiträge geliefert (S. 489, 531, 590).

Durch electrolytische Reduction gelang es, besonders bei cyclischen Harnstoffabkömmlingen und Körpern der Harnsäuregruppe, neue Darstellungsweisen bekannter Verbindungen, sowie neue Verbindungen aufzufinden (S. 467, 470, 524, 599, 605, 610).

Glycerinaldehyd und Glycerose sind besser bekannt geworden (S. 561, 562). Der einfachste Vertreter der Triketone: das Triketopentan ist entdeckt (S. 564), die Oxalessigsäure in freiem Zustand bereitet worden.

Eine neue Synthese der β-Acidylglutarsäuren führte zu den entsprechenden Dilactonen (S. 595).

Die Harnsäure- oder Puringruppe wurde durch neue Synthesen von Harnsäure, Xanthin und Guanin (S. 609), durch Untersuchungen über Uracile (S. 597, 598) und den Aufbau neuer Purinabkömmlinge (S. 608) bereichert.

Die Chemie der Erythrite und Tetrosen entwickelte sich erfreulich (S. 619, 620). Für die Gewinnung der niederen Aldosen trat die Oxydation der Polyoxycarbonsäuren mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferriacetat in den Vordergrund, gegenüber der Nitrilirung der Polyoxyaldoxime mit darauffolgender Abspaltung von Blausäure mittelst ammoniakalischer Silberlösung (S. 639). In der Apiose lernte man eine Pentose mit verzweigter Seitenkette kennen (S. 641). Die für die Kenntniss der Glucosen wichtigen Pentaacetylverbindungen und die besonders für den Aufbau der Glucoside brauchbaren Acetohalogenhydrosen wurden von verschiedenen Seiten erfolgreich bearbeitet (S. 656, 657, 658, 686). Aus der Cellulose wurde ein Disaccharid, die Cellobiose, gewonnen (S. 690).

Bei den Aminocarbonsäuren ist oben schon auf die genetischen Beziehungen dieser Verbindungen zu den Eiweisskörpern

hingewiesen worden, durch deren Spaltung sie neben Diamino- und Oxyaminocarbonsäuren entstehen. Auch ist man bestrebt, den quantitativen Verlauf dieser Spaltungsreactionen zu erforschen (S. 692, 693). Die Constitution des Haematins ist unserer Erkenntniss durch neue erfolgreiche Untersuchungen näher gerückt und für die nahe Verwandtschaft des Haemoporphyrins und des Phylloporphyrins miteinander liegt neues wichtiges Beweismaterial vor (S. 701).

Diese keineswegs irgendwie erschöpfende Aufzählung gibt ein erfreuliches Zeugniss von der erfolgreichen Weiterentwickelung des in dem vorliegenden ersten Band behandelten Gebietes der Kohlenstoffverbindungen.

Die Correctur des Buches, sowie die Ergänzung und Umpaginirung des Registers besorgten die Herren Unterrichts-Assistenten DD. Gronover, Mannheim und G. Schroeter. Den vorgenannten Herren, sowie den hiesigen und auswärtigen Fachgenossen, die durch schätzenswerthe Mittheilungen ihr Interesse an meinem Werke bethätigten, statte ich meinen herzlichen Dank ab.

Januar 1903.

Richard Anschütz.

Abkürzungen.

A. = Liebigs Annalen der Chemie. Spl. = Supplementband.
A. ch. phys. oder A. chim. phys. = Annales de chimie et de physique.
Am. = American chemical Journal.
Anorg. Ch. = Richter-Klinger, Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Arch. exp. Path. = Schmiedeberg's Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
Arch. f. d. ges. Phys. = Pflüger's Archiv für die gesamte Physiologie.
B. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. R. = Referate.
Bull. soc. ch. = Bulletin de la société chimique de Paris.
C. oder Ch. C. = Chemisches Centralblatt.
Ch. Zt. oder Chem. Zt. = Chemiker-Zeitung.
C. r. = Comptes rendues des séances de l'Academie des sciences.
D. R. P. = Deutsches Reichspatent.
Gaz. chim. ital. = Gazetta chimica italiana.
J. = Jahresbericht für die Fortschritte der Chemie.
J. Ch. S. oder J. ch. S. oder Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society.
J. pr. Ch. oder J. pr. Ch. N. F. = Journal für praktische Chemie. Neue Folge.
Ladenburg's Handw. = Ladenburg's Handwörterbuch für Chemie.
F. N. Hdw. oder Hdw. = Fehling's Neues Handwörterbuch für Chemie.
Pharmac. Centralhalle = Pharmaceutische Centralhalle.
Phil. Mag. = Philosophical Magazine.
Pogg. A. oder Wied. A. = Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Poggendorf oder neue Folge, herausgegeben von Wiedemann.
R. Meyer's J. oder R. M. J. = Richard Meyer's Jahrbuch der Chemie.
Wied. A. = Pogg. A.
Wien. Monatsh. = Monatshefte für Chemie (Wien).
Z. anal. Ch. = Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. f. anorg. Ch. = Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. f. Kryst. = Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.
Z. physik. Ch. = Ostwald's Zeitschrift für physikalische Chemie.
Z. physiol. Ch. = Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie.

Inhalts-Verzeichniss.

Einleitung.

Begriff der organischen Chemie 1.

Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen 2. Organische Elementaranalyse 2. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs 3. Bestimmung des Stickstoffs 7. Bestimmung der Halogene, des Schwefels und Phosphors 9.

Ermittelung der chemischen Molecularformel 11. 1. Bestimmung des Moleculargewichts auf chemischem Wege 12. 2. Bestimmung des Molecular-gewichts aus der Dampfdichte 13. 3. Bestimmung des Molecular-gewichts in Lösungen: a) Aus dem osmotischen Druck 16. b) Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks oder der Erhöhung des Kochpunkts 17. c) Aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts 19.

Die chemische Constitution der Kohlenstoffverbindungen 22. Aeltere Ansichten 23. Neuere Ansichten 25. Grundsätze der Lehre oder Theorie der chemischen Structur der Kohlenstoffverbindungen, Atomverkettungstheorie oder Structurtheorie 26. Gesättigte und ungesättigte Kohlenstoffverbindungen 28. Radicale, Reste, Gruppen 29. Homologe und isologe Reihen 30. Isomerie: Polymerie, Metamerie, Ketten- oder Kernisomerie, Stellungs- oder Ortsisomerie 31. Neuere Gestaltungen der Structurtheorie 34. Die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom 36. Die Isomerie optisch activer Kohlenstoffverbindungen 38. Geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten 41. Hypothesen über mehrfache Kohlenstoffbindung 44. Stereochemie des Stickstoffs 45. Intramoleculare Atomverschiebungen 45. Pseudoformen, Pseudomerie (Tautomerie, Phasotropie, Desmotropie, Merotropie) 47.

Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen 51.

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen 53. 1. Krystallform der Kohlenstoffverbindungen 53. 2. Specifisches Gewicht oder Dichte 55. 3. Schmelzpunkt 58. 4. Kochpunkt (Destillation) 60. Die Destillation unter gewöhnlichem Druck 60. Die Destillation unter vermindertem Druck 61. Die fractionirte oder gebrochene Destillation 62. Beziehungen zwischen Kochpunkt und Constitution 62. 5. Löslichkeit 62. 6. Optische Eigenschaften 63. Farbe 63. Lichtbrechung 64. Dielectricitätsconstante 66. Optisches Drehungsvermögen 67. Racemkörper 69. Spaltung optisch inactiver Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten 70. Umwandlung optisch activer Substanzen in ihre optisch inactiven

Modificationen 71. Magnetisches Drehungsvermögen 72. 7. Electrische Leitfähigkeit 72. Verbrennungswärme der Kohlenstoffverbindungen 75.

Wirkung von Wärme, Licht und Electricität auf Kohlenstoffverbindungen 77, 79, 80.

Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen 82.

I. Fettkörper, aliphatische Substanzen oder Methanderivate, kettenförmige oder acyclische Kohlenstoffverbindungen 84.

I. Kohlenwasserstoffe 84.

A. **Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe oder Paraffine** 84. *Methan* 86. *Aethan* 88. Technische Gewinnung der Grenzkohlenwasserstoffe 94.

B. **Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.** 1. Olefine 97. *Aethylen* 98. 2. Acetylene 103. 3. Diolefine 109. 4. Olefinacetylene 110. 5. Diacetylene 110.

II. Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe 110.

A. **Halogenparaffine** 112. Monohalogenparaffine 112. Dihalogenparaffine 113. Polyhalogenparaffine 113. B. Halogenolefine 115. C. Halogenacetylene 117.

Die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Methankohlenwasserstoffe 118.

III. Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte 121.

1. **Einwerthige Alkohole** 121. A. **Grenzalkohole** oder **Paraffinalkohole** 130. *Methylalkohol* 131. *Aethylalkohol* 132. Geistige Gährung 134. Propylalkohole 140. Butylalkohole 141. Amylalkohole 142. Höhere homologe Grenzalkohole 145.

B. **Ungesättigte Alkohole.** 1. Olefinalkohole 146. *Allylalkohol* 147. 2. Acetylenalkohole. *Propargylalkohol* 148. 3. Diolefinalkohole 149.

Abkömmlinge der Alkohole 149.

Einfache und gemischte Aether 149. *Methylaether* 151. *Aethylaether* 151. *Vinylaether* 153.

Alkylhydro- und Dialkylperoxyde 153.

Ester der Mineralsäuren 154. A. I. Alkylester der Halogenwasserstoffsäuren, Haloïdester der gesättigten Alkohole, Halogenalkyle 156. II. Halogenwasserstoffsäureester ungesättigter Alkohole 161. B. Ester der Salpetersäure 162. C. Ester der salpetrigen Säure 163. D. Ester der Schwefelsäure 163. E. Ester der symmetrischen schwefligen Säure 165. F. Ester der unterchlorigen Säure und der Ueberchlorsäure 166. G. Ester der Borsäure, der Orthophosphorsäure, der symm. phosphorigen Säure, der Arsensäure, der symm. arsenigen Säure und der Kieselsäuren 166.

Schwefelverbindungen der Alkoholradicale 167. A. Mercaptane, Thioalkohole und Alkylsulfhydrate 167. *Aethylmercaptan* 168.

B. Sulfide oder Thioaether 168. *Vinylsulfid, Allylsulfid* 169. C. Alkyldisulfide 169. D. Sulfin- oder Sulfoniumverbindungen 170. E. Sulfoxyde und Sulfone 171. F. Sulfosäuren 171. G. Alkylthioschwefelsäuren 172. H. Alkylthiosulfosäuren 173. J. Alkylsulfinsäuren 173.

Selen- und Tellurverbindungen 174.

Stickstoffverbindungen der Alkoholradicale 174.

A. Mononitroparaffine und -olefine, Halogenmononitroparaffine 174. Anhang: Nitrolsäuren und Pseudonitrole 178. Nitroalkylisonitramine, Diisonitramine 180. Dinitroparaffine 180. Polynitroparaffine 181.

B. Alkylamine und Alkylammoniumverbindungen 181. a) Amine und Ammoniumbasen mit gesättigten Alkoholradicalen 189. Primäre Amine 189. Secundäre Amine 190. Tertiäre Amine 191. Tetraalkylammoniumbasen 191. b) Ungesättigte Amine und Ammoniumbasen 192. c) Alkylhalogenamine 192. d) Schwefelhaltige Abkömmlinge der Alkylamine 193. e) Nitrosamine 194. f) Nitroamine 194.

g) Alkylhydrazine 194. h) Alkyldiazoverbindungen 195. i) Tetraalkyltetrazone 196.

k) Alkylhydroxylamine 196. l) Trialkylaminoxyde 197. m) Nitrosoalkylhydroxylamin 197.

n) Phosphorhaltige Abkömmlinge secundärer Alkylamine 197. o) p) q) Arsen-, Bor- und Siliciumhaltige Abkömmlinge secundärer Amine 197.

Phosphorverbindungen der Alkoholradicale 198. A. Phosphorbasen oder Phosphine und Alkylphosphoniumverbindungen 198. B. Alkylphosphosäuren 200. C. Alkylphosphinsäuren 200. D. Alkylphosphinoxyde 200.

Alkylarsenverbindungen 200. Monalkylarsenverbindungen 201. Dimethylarsenverbindungen 202. *Kakodyl* 203. Tertiäre Arsine. Quaternäre Alkylarsoniumverbindungen 203. Hexaalkyldiarsoniumverbindungen 203.

Alkylverbindungen des **Antimons** 204.

Alkylverbindungen des **Wismuths** 204.

Alkylborverbindungen 205.

Alkylsiliciumverbindungen 205.

Alkylgermaniumverbindungen 206.

Alkylzinnverbindungen 206.

Metallorganische Verbindungen 207. A. Alkylverbindungen der Alkalimetalle 209. B. Alkylverbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe, Magnesiumhalogenalkyle 209. C. Alkylzinkverbindungen 209. *Zinkmethyl, Zinkaethyl* 210. D. Alkylcadmiumverbindungen 211. E. Alkylquecksilberverbindungen 211. F. Alkylverbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe 212. G. Alkylverbindungen des Bleis 212.

2. **Aldehyde** und 3. **Ketone** 212.

2A. **Aldehyde der Grenzreihe, Paraffinaldehyde** 214. *Formaldehyd* 220. *Aethylaldehyd* 222.

1. Halogensubstituirte Grenzaldehyde 224. *Chloralhydrat* 225. Superoxyde der Aldehyde 227.

2. Aether und Ester des Methylen- und Aethylidenglycols 227. A. und B. Carbinolate und Acetale 228. C. Aldehyddihaloïde 229. D. Carbonsäureester des Methylen- und Aethylidenglycols 230.

3. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzaldehyde 231. A. Thio aldehyde, polymere Thioaldehyde und ihre Sulfone 231. B. Mercaptale oder Thioacetale und ihre Sulfone 232. C. Oxysulfosäuren und Disulfosäuren der Aldehyde 233.

4. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehyde 233. A. Nitroverbindungen 233. B. Ammoniakderivate der Aldehyde 234. *Aldehydammoniak* 235. C. Aldoxime 235. D. Diazoparaffine 236. E. Aldehydhydrazone 236.

2B. **Olefinaldehyde** 237. *Acroleïn* 237. *Crotonaldehyd* 238.

2C. **Acetylenaldehyde** 238.

3A. **Ketone der Grenzreihe, Paraffinketone** 239. *Aceton* 245. a. Einfache Ketone. b. Gemischte Ketone 246. *Finakolin* 247. Acetonsuperoxyde 247.

1. Halogensubstitutionsproducte der Grenzketone 247.
2. Alkylaether der Orthoketone 248.
3. Ketonhaloïde 248.
4. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzketone. A. Thioketone und ihre Sulfone 248. B. Mercaptole und ihre Sulfone 249. *Sulfonal* 249. C. Oxysulfonsäuren der Ketone 249.
5. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketone 250. A. Nitroverbindungen: Pseudonitrole (S. 174) und Mesodinitroparaffine (S. 180) 250. C. Ketoxime 250. D. Ketazine 251. E. Ketonphenylhydrazone, Ketosemicarbazone 251.

3B. **Olefin-** und **Diolefinketone.** *Mesityloxyd. Phoron* 251. Ammoniak und Aceton: *Diacetonamin, Triacetonamin* 253. *Mesityloxydoxim* 253 *Mesitylnitrimin* 254. *Diacetonhydroxylamin. Triacetonhydroxylamin* 254. *Allylaceton, Methylheptenon* 254.

3C. **Acetylenketone.**

4. **Einbasische Säuren, Monocarbonsäuren** 255. Uebersicht über die Abkömmlinge der Monocarbonsäuren 256.

A. **Einbasische gesättigte Säuren, Paraffinmonocarbonsäuren** 258.

Die **Ameisensäure** und ihre Abkömmlinge 259. *Formamid* 262. *Blausäure* 262. *Formimidoaether* 268. *Formhydroxamsäure* 268. *Formazylwasserstoff* 269. Derivate der Orthoameisensäure 269. *Orthoameisensäureester* 269. *Chloroform* 269. *Jodoform* 270. Anhang: *Kohlenoxyd* und die *Isonitrile* oder *Carbylamine* und *Knallsäure* 271. *Knallquecksilber* 274. *Fulminursäure* 275.

Die **Essigsäure** und ihre Homologen, die **Fettsäuren** 275. *Essigsäure* 281. *Propionsäure. Buttersäuren. Valeriansäuren* 284. Höhere Fettsäuren 287. *Palmitinsäure* 288. *Stearinsäure* 289. Aufbau und Abbau der Fettsäuren 289. Technische Verwerthung der Fette und fetten Oele 291.

Abkömmlinge der Fettsäuren 292.

1. Ester der Fettsäuren 292. *Essigester* 295. Wallrath und die Wachsarten 296.
2. Säurehaloïde oder Haloïdanhydride der Säuren 297. *Acetylchlorid* 298.
3. Säureanhydride (Acyloxyde) 299. *Essigsäureanhydrid* 300.

4. Säurehyperoxyde 301.
5. Thiosäuren 301. *Thiacetsäure* 302.
6. Säureamide 302. *Acetamid* 305.
7. Säurehydrazide 306.
8. Säureazide 306.
9. Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide 306. *Acetonitril* 309.
10. Amidchloride und 11. Imidchloride 309.
12. Imidoaether 310.
13. Thioamide 310.
14. Amidine 310.
15. Hydroxamsäuren 311.
16. Nitrolsäuren 311 (S. 179).
17. Amidoxime oder Oxamidine 311.

Halogensubstituirte Fettsäuren 312. *Mono-, Di-* und *Trichloressigsäure* 315.

B. **Oelsäuren, Olefinmonocarbonsäuren** 318. *Acrylsäure* 322. *Crotonsäuren* 323. *Angelicasäure* 326. *Oelsäure* 329.

C. **Acetylencarbonsäuren.** *Propiolsäure* 331.

D. **Diolefinmonocarbonsäuren.** *Sorbinsäure* 332.

IV. Die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte 333.

1. **Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.** A. Paraffinglycole 335. *Aethylenglycol* 339. *Pinakon* 342. B. Ungesättigte Glycole 342.

Abkömmlinge der Glycole 343.

1A. **Alkoholaether** der Glycole. B. Cyclische Aether der Glycole, Alkylenoxyde 343. *Aethylenoxyd* 344.

2. **Ester der Glycole.** A. Ester anorganischer Säuren. a) Haloïdester der Glycole 346. b) Ester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren 349. B. Ester von Carbonsäuren 350.

3. **Thioverbindungen** der Glycole. A. Mercaptane 350. B. Sulfide 351. C. Sulfinverbindungen 351. D. Sulfone 351. E. Sulfonsulfinsäuren und Disulfinsäuren 352. F. Sulfonsäuren: *Isaethionsäure*, *Taurin* 352.

4. **Stickstoffverbindungen** der Glycole. A. Nitrosoverbindungen B. Nitroverbindungen 354. C. Amine und Ammoniumverbindungen. a. Oxalkylamine oder Hydramine 355: *Cholin*, *Neurin* 356. *Betaïn* 357. *Morpholin* 357. b. Halogenalkylamine 358. c. Schwefelhaltige Abkömmlinge des Oxaethylamins 358. d. Alkylendiamine 358. *Aethylendiamin* 360. Cyclische Alkylenimide I. Alkylenmonimide: *Aethylenimid* 361, *Trimethylenimid*, *Pyrrolidin*, *Piperidin* 362. II. Dialkylendiimide: *Piperazin* 363.

2. **Aldehydalkohole** 363. *Glycolylaldehyd* 364. *Aldol* 364. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydalkohole 365. Nitrohalogenalkohole 366.

3. **Ketonalkohole** oder **Ketole** 366. A. Gesättigte Ketole. α-Ketole 366. β- und γ-Ketole 367. B. Oxymethylenketone 368. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketonalkohole: 1A. Nitroketone. 1B. Mesohalogennitroalkohole 369. 2A. Gesättigte, 2B. ungesättigte Amidoketone 369. 3. Hydroxylaminketone 370. 4. Isoxazole 370. 5. Halogenketoxime 353. 6. Keto-

ximamine. 7. Nitrosoketone. 8. Alkylennitrosochloride, Alkylennitrosite und Alkylennitrosate 370. 9. Pyrazole 371.

4. **Dialdehyde:** *Glyoxal* 371. Succindialdehyd 372.

5. **Aldehydketone:** *Brenztraubensäurealdehyd* 372. *Laevulinsäurealdehyd* 373.

6. **Diketone:** 1. α-Diketone 373. *Diacetyl* 374. 2. β-Diketone 375. *Acetylaceton* 375. 3. γ-Diketone: *Acetonylaceton* 376. -ε- und ζ-Diketone 377.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Dialdehyde, Aldehydketone und Diketone: 1. Einwirkung von Ammoniak. 2. Oxime. A. Monoxime 378. *Isonitrosoaceton* 379. B. Oximanhydride der β-Diketone oder Isoxazole 379. C. Dioxime 380. 3. Hydrazin- und Phenylhydrazinabkömmlinge 380. Pyrazole 381.

7. **Alkoholsäuren** oder **Oxysäuren:** 382. Bau normaler Kohlenstoffketten und die Lactonbildung 388.

A. **Gesättigte Oxymonocarbonsäuren.** α-Oxysäuren: *Glycolsäure* 388. *Gährungsmilchsäure* 389. Die optisch aktiven Milchsäuren 390. *Fleischmilchsäure* 391. Alkylverbindungen der α-Oxysäuren 392. Anhydridbildung der α-Oxysäuren 393. Lactide: *Glycolid. Lactid* 394. Cyclische Aetherester 394. Säureester 394. Halogensubstituirte α-Oxysäuren 394. *Chloralid* 395.

β- Oxycarbonsäuren 395. *Aethylenmilchsäure* 396.

Die γ- und δ-Säuren und ihre cyclischen Ester, die γ- und δ-Lactone 397. γ-Lactone: *Butyrolacton. γ-Valerolacton. Isocaprolacton* 401. δ-Lactone 402. ε-Oxycarbonsäuren, ε-Lactone 402.

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren 402. Mercaptancarbonsäuren, *Cystin* 403. Thetine 404. *Sulfonessigsäure* 404. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren 404. 1. Oxysäureamide 405. 2. Oxysäureimidhydrine. 3. Oxysäurehydrazide. 4. Oxysäureazide 405. 5. Oxysäurenitrile 406. 6. Nitrofettsäuren. 7. Nitrosofettsäuren. 8. Hydroxylaminofettsäuren. 9. Amidoxylfettsäuren 407. 10. **Amidofettsäuren** 408. α-Amidofettsäuren: *Glycocoll* 411. *Sarkosin* 413. *Betaïn. Alanin* 414. *Leucine* 415. Cyclische Doppelsäureamide der α-Amidosäuren 416. β-Amidocarbonsäuren 417. γ-, δ-, ε- und ζ-Amidocarbonsäuren 417. γ-, δ-, ε- und ζ-Lactame; cyclische Amide der γ-, δ-, ε- und ζ-Amidocarbonsäuren 419. 11. Nitraminfettsäuren. 12. Isonitraminfettsäuren 420. 13. a) Hydrazinofettsäuren. b) Hydrazofettsäuren. 14. Azofettsäuren 421.

B. **Ungesättigte Oxysäuren, Oxyolefincarbonsäuren** 421. Nitro- und Amidoolefincarbonsäuren 423. Hydrazidoolefincarbonsäuren 423. Diolefinlactame 424.

8. **Aldehydosäuren** 424. *Glyoxylsäure* 425. Aldehydolefincarbonsäuren 426. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydosäuren: *Diaminoessigsäure* 426. *Diazoessigester* 427. Oxime. Hydrazone 429.

9. **Ketonsäuren** 429. A. **Paraffinketonsäuren.** 1. α-Ketonsäuren 430. *Brenztraubensäure* 431. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α-Ketonsäuren 432; α-Ketonsäureamide 432. α-Ketonsäurenitrile: *Acetylcyanid* 433. α-Oximidofettsäuren 433. 2. β-Ketonsäuren: *Acetessigsäure* 434. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der β-Ketonsäuren 442. 3. γ-Ketoncarbonsäuren 444. *Laevulinsäure* 445. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ-Ketonsäuren 447. δ-Ketoncarbonsäuren 448.

B. **Ungesättigte Ketoncarbonsäuren, Olefinketoncarbonsäuren:** *Trichloracetylacrylsäure* 448.

Die Kohlensäure und ihre Abkömmlinge 449.

Kohlenoxyd, Kohlendioxyd 450. Metakohlensäureester 451. Orthokohlensäureabkömmlinge 452: *Orthokohlensäureester* 453. *Tetrahalogenmethane* 453. *Chlorpikrin* 454. Chloride und Azide der Metakohlensäure: *Chlorkohlensäureester* 454. *Phosgen* 455. Schwefelhaltige Abkömmlinge der gewöhnlichen Kohlensäure 456. *Kohlenoxysulfid* 456. *Schwefelkohlenstoff* 457. *Xanthogensäuren* 458. *Thiophosgen* 459. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Orthokohlensäure 460.

Amidderivate der Kohlensäure 460. *Carbaminsäure, Urethane* 461. *Harnstoffchlorid* 462. *Harnstoff* 463. Cyclische Alkylenharnstoffe 466. Ureïde 467. *Hydantoïn* 468. *Allophansäure* 470. *Biuret* 471. Imidokohlensäureester 472. Alkylisoharnstoffe 472. Diamid oder Hydrazin- und Diimidabkömmlinge der Kohlensäure, *Semicarbazid* 472. *Azodicarbonsäure* 473. Cyclische Hydrazinabkömmlinge des Harnstoffs 473. Hydroxylaminabkömmlinge der Kohlensäure 474. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Carbaminsäure und des Harnstoffs 474. *Sulfoharnstoff* 476.

Guanidin und seine Abkömmlinge 480. Guaneïde 481. *Kreatin* 482. *Kreatinin* 483. *Nitroguanidin* und seine Umwandlungsproducte 484.

Die **Nitrile** und **Imide** der Kohlensäure und Thiokohlensäure 485. Sauerstoffverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren. *Cyansäure* 486. *Kaliumcyanat* 487. *Isocyansäureester* 487. *Cyanursäure* 489. *Isocyanursäureester*. Halogenverbindungen des Cyans und ihre Polymeren 490. Schwefelverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren 492. *Rhodanwasserstoffsäure* 492. *Schwefelcyan* und *Kanarin* 493. Senföle 495. *Allylsenföl* 496. *Cyanamid* und die Amide der Cyanursäure 497. *Melamin* 499. Cyanuraminchloride 500. Guanamine 500.

10. **Zweibasische Säuren.** A **Paraffindicarbonsäuren** 500. *Oxalsäure* und ihre Abkömmlinge 505. Oxalate 507. Oxalsäureester: *Aethyloxalsäure, Oxalsäureaethylester*, Halborthooxalsäureester 507. Alkyloxalsäurechloride 508. Amide der Oxalsäure: *Oxaminsäure, Oxamid* 508. Nitrile der Oxalsäure: *Cyankohlensäureester* 510. *Dicyan* 511. *Malonsäure* 513. Die Alkylmalonsäuren 515: *Isobernsteinsäuren* 516. *Aethylenbernsteinsäuregruppe* 517. *Brenzweinsäure* 519. *Pimelinsäure* 519. *Succinylchlorid* 522. *Bernsteinsäureanhydrid* 522. *Succinylperoxyd* 523. Stickstoffhaltige Abkömmlinge 523. *Succinimid* 524. *Aethylencyanid* 525. Halogensubstitutionsproducte der Bernsteinsäuregruppe 526. *Glutarsäure*gruppe 528. *Adipinsäure*gruppe und höhere normale Paraffindicarbonsäuren 531.

B. **Olefindicarbonsäuren** 534. Alkylenmalonsäuren 535. *Fumarsäure* 536. *Maleïnsäure* 537. Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure 539. *Itaconsäure* 543. *Citraconsäure* 544. *Mesaconsäure* 544. Aticonsäuren 545. *Pyrocinchonsäureanhydrid* 547. *Glutaconsäure* 549.

C. **Diolefindicarbonsäuren.** *Muconsäure* 550. D. **Acetylen- und Polyacetylencarbonsäuren** 550.

V. Dreiwerthige Alkohole: Glycerine und ihre Oxydationsproducte 551.

1. **Dreiwerthige Alkohole** 551. *Glycerin* 554. A. Glycerinester anorganischer Säuren. a) Haloïdester des Glycerins 557. b) Glycerinester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren. *Nitroglycerin* 558. B. Glyceride der Fettsäuren 558. *Palmitin, Stearin, Olein, Lecithine* 559. Aether des Glycerins 560. *Glycid, Epichlorhydrin* 560. Stickstoffhaltige Abkömmlinge von Glycerinen 561.

2. **Dioxyaldehyde** *Glycerinaldehyd* 561. Glycerose 562.
3. **Dioxyketone** (Oxetone) 562.
4. **Oxydialdehyde** 563.
5. **Oxyaldehydketone** 563.
6. **Oxydiketone** 563.
7. **Dialdehydketone** 564.
8. **Triketone:** Triketopentan 564.
9. **Dioxymonocarbonsäuren.** *Glycerinsäure* 565. *Glycidsäure* 566. Monoamidooxysäuren. *Serin* 567. Diamidomonocarbonsäuren 567. *Ornithin, Arginin, α-Pyrrolidincarbonsäure* 568. Dioxyolefinmonocarbonsäuren. *Tetronsäure* 568.
10. **Oxyketoncarbonsäuren** 569.
11. **Aldehydoketoncarbonsäuren** 570.
12. **Diketoncarbonsäuren** 571.
13. **Monoxydicarbonsäuren.** A. **Monoxyparaffindicarbonsäuren** 573. *Tartronsäure* 573. *Aepfelsäuren* 575. Amidobernsteinsäuren: *Asparaginsäure* 578. *Asparagine* 579. *Paraconsäuren* 581. *Terebinsäure, Terpenylsäure* 582. *Glutaminsäure* 583. *Glutamin* 583. B. **Oxyolefindicarbonsäuren** 584. C. **Oxydiolefindicarbonsäuren.** *Cumalinsäure* 586. *Isodehydracetsäure* 587.
14. **Aldehydodicarbonsäuren** 587.
15. **Ketondicarbonsäuren.** Ketomalonsäuregruppe. *Mesoxalsäure* 587. Stickstoffhaltige Abkömmlinge 589. Ketobernsteinsäuregruppe. *Oxalessigsäure* 590. Ketoglutarsäuregruppe. *Acetondicarbonsäure* 593. *Acetondiessigsäure* oder *Hydrochelidonsäure* 595. *Phoronsäure* 595.
Harnsäuregruppe 596. Ureïde ,der Aldehyd- und Ketonmonocarbonsäuren. *Allantoïn*, Uracile 597. Ureïde von Dicarbonsäuren. *Parabansäure* 598. *Barbitursäure* 599. *Alloxan* 601. *Harnsäure* 603. *Purin* 606. Oxydation der Harnsäure 607. Aufbau der Harnsäure 607. *Xanthingruppe* 609. Umwandlung der Harnsäure in Xanthin, Guanin, Hypoxanthin und Adenin 609. *Guanin* 611. *Adenin* 611. *Theobromin* 612. Aufbau des Heteroxanthins, Theobromins und Paraxanthins 612. *Caffeïn* 613.
16. **Tricarbonsäuren.** A. **Paraffintricarbonsäuren** 614. *Tricarballylsäure* 616. *Camphoronsäure* 616. B. **Olefintricarbonsäuren.** *Aconitsäure* 617.

VI. Vierwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte 617.

1. **Vierwerthige Alkohole** 617. *Erythrit* 618.
2. **Trioxyaldehyde** und 3. **Trioxyketone.** *Erythrose* 619.
4. **Oxytriketone** 620.
5. **Tetraketone** 620.
6. **Trioxymonocarbonsäuren.** *Erythronsäure* 620.
7. **Dioxyketonmonocarbonsäuren.** *Diaethoxyacetessigester* 620.
8. **Oxydiketoncarbonsäuren.** *Dehydracetsäure* 620.
9. **Triketomonocarbonsäuren** 621.
10. **Dioxydicarbonsäuren:** *Dioxypropylmalonsäure* 621. Weinsäuren 621. *Traubensäure* 623. Aufbau der Traubensäure 623. Spaltung der Trauben-

säure 624. *Rechtsweinsäure* 625. Tartrate: *Weinstein*, *Brechweinstein*. Ester 626. *Linksweinsäure*. *Inactive* oder *Mesoweinsäure* 627. *Cineolsäure* 628. Dioxyolefindicarbonsäuren: *Dioxymaleïnsäure* 628.

11. **Oxyketondicarbonsäuren** 628.

12. **Diketondicarbonsäuren:** *Dioxyweinsäure* oder *Carboxytartronsäure* 629. *Tartrazin* 630. *Oxaldiessigsäure* oder *Ketipinsäure* 630.

13. **Oxytricarbonsäuren:** *Citronensäure* 632. *Cinchonsäure* 633.

14. **Ketontricarbonsäuren** 633.

15. **Tetracarbonsäuren.** A. Paraffintetracarbonsäuren: *Aethantetracarbonsäure* 634. Alkylendimalonsäuren 635.

B. Olefintetracarbonsäuren: *Dicarboxylglutaconsäure* 636.

VII. Die fünfwerthigen Alkohole oder Pentite und ihre Oxydationsproducte 637.

1. **Fünfwerthige Alkohole.** Pentite: *Arabit*, *Xylit* 637.

2. **Tetraoxyaldehyde, Aldopentosen** 638. *Arabinose* 640. *Xylose* 640. *Rhamnose* 641.

3. **Tetraoxymonocarbonsäuren** 641. *Arabonsäure* 641. *Saccharinsäure* 642.

4. **Trioxydicarbonsäuren.** *Trioxyglutarsäuren* 642. *Saccharonsäure* 643.

5. **Dioxyketondicarbonsäuren** 643.

6. **Triketondicarbonsäuren:** *Xanthochelidonsäure* 643.

7. **Dioxytricarbonsäuren:** *Desoxalsäure* 643.

8. **Pentacarbonsäuren** 644.

VIII. Sechs- und mehrwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte 644.

1A. **Sechswerthige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite** 644. *Mannit* 645. *Sorbit* 646. *Dulcit* 646. *Glucamin* 647.

1B. **Siebenwerthige Alkohole:** *Perseït* 647.

1C. **Achtwerthige Alkohole** 647.

1D. **Neunwerthige Alkohole** 647.

2 u. 3. **Penta-, Hexa-, Hepta- und Octooxy-Aldehyde und Ketone** 647.

2A. **Pentaoxyaldehyde** und 3A. **Pentaoxyketone: Hexosen, Glucosen, Monosen** 649.

2A. **Aldohexosen:** *Mannose* 654. *Traubenzucker* 655. *Gulose* 658. *Galactose* 658.

3A. **Ketohexosen:** *Fruchtzucker* 659. *α-Acrose* 659.

2B. **Aldoheptosen.** 2C. **Aldooctosen.** 2D. **Aldononosen** 660.

Der Aufbau von Traubenzucker oder d-Glucose und von Fruchtzucker oder d-Fructose 660. Die Raumisomerie der Pentite und Pentosen, Hexite und Hexosen 663. Ableitung der Raumformel für die d-Glucose oder den Traubenzucker 667. Ableitung der Configuration der d-Weinsäure 671.

4. **Hexaketone** 671.

5. **Polyoxymonocarbonsäuren.** A. Pentaoxycarbonsäuren 672. *Mannonsäure* 673. *Gluconsäure* 674. *Galactonsäure* 675.

B. Aldohexosecarbonsäuren, Hexaoxycarbonsäuren 676.

C. **Aldoheptosecarbonsäuren, Heptaoxycarbonsäuren** 676.
D. **Aldooctosecarbonsäuren, Octooxycarbonsäuren** 677.

6. **Tetraoxy- und Pentaoxyaldehydsäuren:** *Glucuronsäure* 677.
7. **Ketotetraoxycarbonsäuren** 677.
8. **Polyoxydicarbonsäuren.** A. **Tetraoxydicarbonsäuren.** *Zuckersäuren* 677. *Schleimsäure* 679.
B. **Pentaoxydicarbonsäuren** 680.
9. **Tetraketondicarbonsäuren** 680.
10. **Oxyketontetracarbonsäuren** 680.
11. **Diketotetracarbonsäuren** 680.
12. **Hexacarbonsäuren** 681.

Anhang. **Höhere Polycarbonsäureester** 681.

Kohlenhydrate 681.

A. **Disaccharide, Saccharobiosen** 682. *Rohrzucker* 683. *Milchzucker* 685. *Maltose* 686.

B. **Trisaccharide Saccharotriosen.** *Raffinose* 687.

C. **Polysaccharide.** Stärkearten: *Stärke, Amylum* 687. *Glucogen* 688. Gummiarten 688. *Dextrin* 689. *Arabin* 689. *Cellulose* 690. Schiessbaumwolle, rauchloses Pulver 691.

Thier- und Pflanzenstoffe von unbekannter Constitution 691.

Eiweissstoffe, Albuminstoffe 692. 1. Albumine. 2. Globuline 696. 3. Kleberproteïne. 4. Acidalbumine oder Syntonine. 5. Albuminate. 6. Coagulirte Albuminstoffe. 7. Fibrine. 8. Propeptone oder Albumosen 697. 9. Peptone 698.

Glykoproteïde 698.

Phosphorproteïde: *Nucleïne.* Caseïn 699.

Hämoglobine 700. *Hämatinsäure, Hämatoporphyrin, Phylloporphyrin, Chlorophyll* 701.

Leimsubstanzen (bezw. Derivate der Intercellularsubstanzen 702). Glutin 702. Chondrin, Chitin 703. Elastin, Keratin oder Hornstoff, Fibroïn, Protamine 704.

Ungeformte Fermente oder Enzyme 704.

Gallenstoffe 704. *Cholalsäure, Glycocholsäure, Taurocholsäure, Cholesterin* 705.

Einleitung.

Während sich die anorganische Chemie zunächst an der chemischen Erforschung der Mineralien entwickelte und daher früher auch als Mineralchemie bezeichnet wurde, begann die Entwicklung der organischen Chemie mit der Untersuchung der Stoffwechselproducte der Pflanzen und Thiere. Lavoisier zeigte gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, dass bei der Verbrennung der im Pflanzen- und Thierorganismus vorkommenden, sog. organischen Substanzen stets Kohlensäure und Wasser entstehen, er bewies, dass die in ihren Eigenschaften so ausserordentlich verschiedenen organischen Verbindungen meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, denen sich zuweilen, namentlich in Thiersubstanzen, der Stickstoff beigesellt. Ferner sprach Lavoisier die Ansicht aus, dass in den organischen Substanzen besondere, zusammengesetzte Atomgruppen oder Radicale anzunehmen seien, während er die mineralischen Substanzen als directe Verbindungen der einzelnen Elemente auffasste.

Da es lange Zeit nicht gelingen wollte, organische Substanzen aus den Elementen synthetisch darzustellen, so glaubte man, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den organischen und anorganischen Substanzen bestehe, und unterschied die Chemie der ersteren als organische Chemie streng von der anorganischen. Es bildete sich die Ansicht, dass die chemischen Elemente in den lebendigen Körpern anderen Gesetzen unterworfen seien, als in der sog. leblosen Natur, dass die organischen Substanzen nur in den Organismen unter dem Einfluss einer besonderen „*Lebenskraft*" gebildet würden, und dass es nicht möglich wäre, dieselben künstlich darzustellen.

Eine Thatsache genügte, um diese auf ergebnisslosen Versuchen beruhenden Beschränkungen als unbegründet zu erweisen. Im Jahre 1828 wurde durch Wöhler der Harnstoff als erste organische Substanz künstlich dargestellt. Durch diese Synthese, welcher sich bald einige andere anschlossen, war die

Annahme einer besonderen Kraft bei der Bildung der organischen Substanzen widerlegt.

Alle anderen Versuche, die organischen Substanzen von den anorganischen abzugrenzen — Chemie der einfachen und Chemie der zusammengesetzten Radicale (S. 22) —, erwiesen sich als erfolglos. Wir wissen jetzt, dass dieselben sich nicht wesentlich von einander unterscheiden, dass die Eigenthümlichkeiten der organischen Verbindungen nur auf der Natur ihres wesentlichen Bestandtheiles, des Kohlenstoffs, beruhen, und dass alle durch den Lebensprocess der Pflanzen und Thiere hervorgebrachten chemischen Verbindungen künstlich aus den Elementen dargestellt werden können.

Die organische Chemie ist daher die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Die Trennung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen von der Chemie der anderen Elemente, der sog. anorganischen Chemie ist nur durch Zweckmässigkeits-Rücksichten geboten, vor allem dadurch, dass die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen (etwa 60000 s. B. **29**, 607) die Zahl der bis jetzt bekannten Verbindungen der anderen Elemente unter sich bei weitem übertrifft. Keines der anderen Elemente besitzt in dem Maasse wie der Kohlenstoff die Fähigkeit, dass sich seine Atome untereinander zu vereinigen vermögen zu offenen und geschlossenen Ketten oder Ringen. So entstehen die mannigfaltigsten Kohlenstoffkerne, mit denen die Atome oder Atomgruppen anderer Elememte zu den organischen Verbindungen zusammengelagert sind.

Die Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat eine Reihe für den Nationalwohlstand höchst wichtiger Industriezweige theils ins Leben gerufen, theils zur raschen glänzenden Entfaltung gebracht[1]). Für die Erforschung der chemischen Vorgänge im organischen Pflanzen- und Thierkörper, also für die physiologische Chemie sind die Fortschritte der organischen Chemie ebenfalls von der grössten Bedeutung.

Ermittlung der Zusammensetzung der Kohlenstoffverbindungen.

Organische Elementaranalyse.

Die meisten der in den Pflanzen und Thieren vorkommenden Kohlenstoffverbindungen bestehen, wie bereits Lavoisier,

[1]) »Wirthschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit« von H. Wichelhaus, 1893.

der Begründer der „organischen Elementaranalyse", bewiesen hat, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, viele enthalten auch Stickstoff; man hat daher diese Elemente als organogene bezeichnet. Einige in der Natur vorkommende organische Substanzen enthalten auch Schwefel und Phosphor. Künstlich lassen sich dagegen fast alle Elemente, Metalloïde und Metalle, mit Kohlenstoff unmittelbar verbinden. Die Zahl der bekannten Kohlenstoffverbindungen ist überaus gross. Es ist daher ein allgemeines Verfahren, die einzelnen Verbindungen aus einem Gemenge abzuscheiden, wie ein solches in der Mineralchemie zur Trennung der Basen und Säuren besteht, nicht durchführbar. Es existieren nur besondere Methoden zur Trennung gewisser Gemenge organischer Verbindungen. Die Aufgabe der organischen Elementaranalyse besteht allein darin, die in einer Kohlenstoffverbindung, nachdem sie rein dargestellt und durch ihre physikalischen Eigenschaften: Krystallform, specifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Kochpunkt, als einheitlich gekennzeichnet ist, enthaltenen Elemente qualitativ und quantitativ festzustellen. Zur unmittelbaren Bestimmung des Sauerstoffs sind keine zweckmässigen, einfachen Methoden ausgebildet; man berechnet seine Menge gewöhnlich aus dem Ausfall, nachdem alle anderen Bestandtheile bestimmt sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

Der Kohlenstoffgehalt einer Substanz lässt sich meistens daran erkennen, dass dieselbe beim Glühen unter Luftabschluss verkohlt. Ganz allgemein findet man ihn, wie auch den Gehalt an Wasserstoff, durch eine Verbrennung. Man mengt die Substanz in einer Glasröhre mit Kupferoxyd und erhitzt oder leitet die gasförmige Substanz über glühendes Kupferoxyd; hierbei gibt das Kupferoxyd seinen Sauerstoff ab, es wird zu Kupfer reducirt, und der Kohlenstoff der organischen Verbindung verbrennt dann zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser. Zur quantitativen Bestimmung fängt man beide Producte getrennt in besonderen Apparaten auf und ermittelt deren Gewichtszunahme. Kohlenstoff und Wasserstoff werden stets gleichzeitig in einer Operation bestimmt. Die Einzelheiten der quantitativen Elementaranalyse, um deren Ausbildung sich vor allen Liebig (Pogg. A. (1831) **21**, 1) die grössten Verdienste erwarb, sind in den Lehrbüchern der analytischen Chemie[1]) ausführlich be-

[1]) »Anleitung zur Analyse organischer Körper« von J. Liebig, 2. Aufl.

schrieben; es seien daher hier nur die Grundzüge der angewandten Methoden dargelegt.

Die Verbrennung wird mittelst Kupferoxyd oder geschmolzenem und dann gekörntem Bleichromat in einer je nach der geringeren oder grösseren Flüchtigkeit der organischen Substanz 50—70 cm langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase ausgeführt.

Schwer verbrennliche Substanzen mischt man mit gepulvertem Kupferoxyd, gepulvertem Bleichromat oder mit Kupferoxyd unter Zusatz von Kaliumdichromat.

Die Glasröhre ist an einem Ende zu einer Spitze ausgezogen, und das ausgezogene Ende meist bajonetförmig gebogen (Liebig), oder sie ist an beiden Enden offen (Glaser A. Suppl. **7**, 213). Man verwendet auch nach dem Vorschlag von Cloëz ein eisernes Rohr (Z. anal. Ch. **2**, 413).

Die Röhre liegt in einem geeigneten Verbrennungsofen, der früher mit Holzkohlenfeuer geheizt wurde, jetzt fast ausschliesslich für Leuchtgasfeuer eingerichtet wird (A. W. Hofmann A. **90**, 235; **107**, 37; Erlenmeyer sen. A. **189**, 70; Glaser l. c.; Anschütz u. Kekulé A. **228**, 301; Fuchs B. **25**, 2723).

Nach der Beschickung wird das andere Ende des Verbrennungsrohres mit einem Apparat zur Absorption des bei der Verbrennung entstehenden Wassers verbunden. Als Absorptionsmittel für Wasser dient:

1. sorgfältig gereinigtes und bei 180° getrocknetes Chlorcalcium, mit dem ein U-förmiges Rohr gefüllt wird;

2. concentrirte reine Schwefelsäure, die sich in einem schlangenförmig gewundenen Rohr befindet, oder mit der Bimssteinstückchen getränkt werden, die ein U-Rohr füllen (Mathesius Z. anal. Ch. **23**, 345);

3. erbsengrosse Kugeln aus glasiger Phosphorsäure, mit denen man ein U-Rohr beschickt.

Der Apparat zur Absorption des Wassers steht in luftdichter Verbindung mit dem Apparat zur Absorption der Kohlensäure. Man verwendete früher ausschliesslich zur Absorption der Kohlensäure den Kaliapparat von Liebig, später kam der Kaliapparat von Geissler in Aufnahme und andere mehr (B. **24**, 271; C. 1900 I, 1240). Statt der mit concentrirter Kalilauge beschickten Apparate verwendet man besonders in der Technik häufig mit gekörntem Natronkalk beschickte U-Röhren (Mulder Z. anal. Ch. **1**, 2).

Nach Beendigung der Verbrennung drückt oder saugt man mittelst eines Aspirators trocknen von Kohlensäure befreiten Sauerstoff, dann trockne von Kohlensäure befreite Luft durch den Verbrennungsapparat, wobei zu beachten ist, dass die Trockenapparate für Sauerstoff und Luft mit demselben Mittel gefüllt sind, welches vorn zur Absorption des Wassers dient. Sobald der ganze Verbrennungsapparat mit Luft gefüllt ist, nimmt man die vor der Verbrennung gewogenen Vorlagen ab und wägt getrennt den Wasser- und den Kohlensäure-Absorptionsapparat.

Die Zunahme des Gewichtes des Wasser-Absorptionsapparates ergibt die Menge des aus der abgewogenen Menge der verbrannten Substanz entstandenen Wassers, diejenige des Kohlensäure-Absorptionsapparates die Menge der entstandenen Kohlensäure. Hieraus lässt sich, da man die Zusammensetzung des

---

1853. »Quantitative chemische Analyse« von R. Fresenius, 6. Aufl. Bd. 2 »Chemische Analyse organischer Stoffe« von Vortmann. »Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse« von M. Dennstedt, 1899.

Wassers und der Kohlensäure kennt, die Menge des in der verbrannten Substanz enthaltenen Wasserstoffs und Kohlenstoffs und daraus der Procentgehalt an beiden Elementen berechnen.

Fig. 1 stellt das eine Ende eines Verbrennungsofens nach Kekulé und Anschütz (A. **228**, 301) dar, in dem eine mit den Vorlagen zur Absorption von Wasser (*Chlorcalciumrohr* A nach Klinger) und Kohlensäure (*Absorptionsapparat* B nach Geissler mit Kalilauge gefüllt und U-Rohr C halb mit Kalistücken, halb mit Chlorcalcium gefüllt) versehene Verbrennungsröhre V liegt. Die seitlichen, in Falzen verschiebbaren Glimmerplatten G gestatten eine bequeme Beobachtung der Flamme. E ist einer der Eisenkerne, in denen das Verbrennungsrohr V ruht; T eine der seitlichen Thonkacheln über den Glimmerplatten; D ist eine der gewölbten Deckkacheln aus Thon. In der Rinne R kann das Gasrohr, auf dem die Brenner sitzen, verschoben und zur Ausbesserung aus dem Ofen herausgezogen werden.

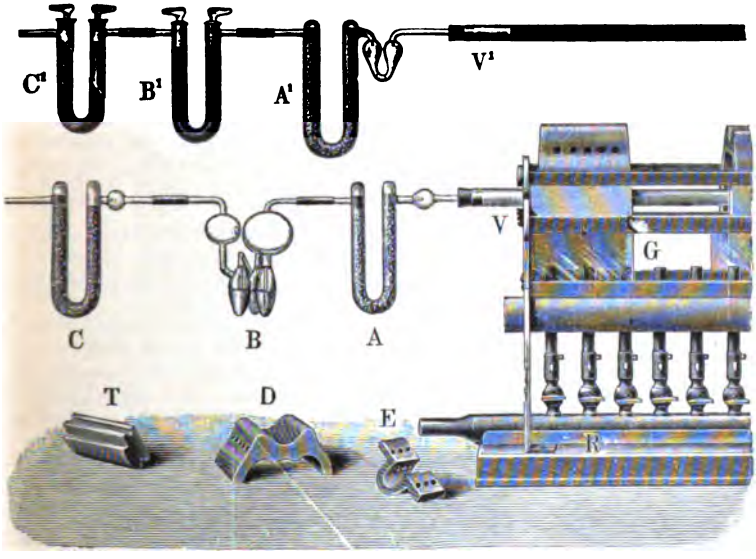


Fig. 1.

Ueber dem Verbrennungsofen zeigt Fig. 1 das vordere Ende eines ebenfalls beschickten Verbrennungsrohres V^1, das mit einem Chlorcalciumrohr A^1 nach Bredt und Posth (A. **285**, 385) versehen ist, in dem die Bewegung eines Wassertropfens die Geschwindigkeit der Verbrennung zu beurtheilen gestattet. B^1 ist ein mit eingeschliffenen Stopfen versehenes, mit Natronkalk gefülltes U-Rohr, C^1 ein ebensolches halb mit Natronkalk, halb mit Chlorcalcium beschickt.

Statt die organische Substanz mit dem gebundenen Sauerstoff des Kupferoxydes oder Bleichromates zu oxydiren, kann man auch nach Kopfer's Verfahren freien Sauerstoff mittelst Platinschwarz auf die Dämpfe der organischen Substanz übertragen. Es genügt dann ein weit kürzerer und einfacher construirter Verbrennungsofen, und eignet sich das Verfahren namentlich zur Ver-

brennung halogenhaltiger Verbindungen (Z. anal. Ch. **17**, 1; B. **30**, 2861). Dudley empfiehlt die Substanz im Schiffchen in einem Platinrohr mit vorgelegtem körnigen Manganoxyd zu verbrennen (B. **21**, 3172). Man kann die Substanz auch in einem ausgewalzten Kupferrohr verbrennen (C. 1898 II, 305).

Verfahren feste Kohlenstoffverbindungen vollständig durch Sauerstoff unter Druck in der Autoklave zu verbrennen und die Verbrennungsproducte quantitativ zu bestimmen, haben W. Hempel, Krocker, sowie Zuntz und Frentzel ausgearbeitet (B. **30**, 202, 380, 605).

Producte gasförmiger Natur analysirt man nach den Methoden der Gasanalyse, unter Benutzung der von Bunsen[1]) oder, bei etwas geringeren Ansprüchen an die Genauigkeit der Resultate, der von Hempel[2]) angegebenen Apparate. Man misst der Reihe nach Kohlensäure, sog. schwere Kohlenwasserstoffe (Olefine, Acetylen, aromatische Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-6}), Sauerstoff und Kohlenoxyd nach der Absorption der betreffenden Gase durch Kalilauge, rauchende Schwefelsäure, alkalische Pyrogallussäure und ammoniakalisches Kupferchlorür. In dem verbleibenden Rest, der neben Stickstoff noch Wasserstoff und Methan enthalten kann, werden letztere beiden Gase entweder gleichzeitig mit Sauerstoff verpufft und ihrem Verhältniss nach durch Messung der gebildeten Kohlensäure bestimmt, oder aber einer gesonderten Verbrennung unterworfen, der Wasserstoff unter Vermittlung von Palladiumschwamm, das Methan durch Ueberleiten über glühendes Platin. — Eine oft angestrebte eingehendere Trennung der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe von denen der Benzolreihe hat sich bis jetzt in zufriedenstellender Weise noch nicht erzielen lassen.

Wenn die Substanz Stickstoff enthält, so leitet man die Verbrennungsgase zur Reduction etwa entstandener Stickstoffoxyde über eine zum Glühen erhitzte Schicht von metallischem Kupfer, das in der Form von Drehspänen oder als Drahtnetzrolle in den vorderen Theil der dann etwas länger zu nehmenden Verbrennungsröhre eingeführt wird. Das zuvor im Wasserstoffstrom reducirte Kupfer schliesst meist Wasserstoff ein, durch dessen Verbrennung Wasser gebildet würde; es ist daher nöthig, nach der Reduction dasselbe im Luftbade oder besser im Kohlensäurestrom oder im Vacuum auf etwa 200° zu erhitzen. Zweckmässig reducirt man das oxydirte Kupfer mittelst der Dämpfe von Ameisensäure oder Methylalkohol, indem man eine geringe Menge dieser Flüssigkeiten in ein trockenes Reagenzröhrchen giesst und dann die zum Glühen erhitzte Kupferrolle hineinsenkt; das so reducirte Kupfer ist wasserstofffrei.

Bei Verbrennungen im offenen Rohr ist die Anwendung einer Kupferspirale meist unnöthig (B. **22**, 3066 Anm.; C. 1900 I, 1241).

Enthält die Substanz Chlor, Brom oder Jod, so entstehen Halogenverbindungen des Kupfers, die etwas flüchtig sind und in das Chlorcalciumrohr übergehen können. Um das zu verhindern, bringt man in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre ein spiralförmig zusammengerolltes dünnes Kupfer- oder besser Silberblech. Enthält die Substanz Schwefel, so entsteht beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd, das durch eine vorgelegte Schicht von Bleisuperoxyd gebunden werden kann (Z. anal. Ch. **17**, 1). Oder man wendet zur Verbrennung anstatt des Kupferoxydes Bleichromat an, welches den Schwefel in nicht flüchtiges schwefelsaures Blei verwandelt. Bei der Verbrennung von organischen Salzen der Alkalien und Erden wird ein Theil des

[1]) Bunsen, Gasometrische Methoden, 2. Aufl. Braunschweig 1877.

[2]) Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1900. Winkler, Gasanalyse, Freiberg 1901.

Kohlendioxyds von der Basis zurückgehalten; man mengt daher zur Austreibung desselben der Substanz im Schiffchen etwas Kaliumbichromat oder Chromoxyd bei (B. **18**, 1641).

Die Bestimmung des Kohlenstoffs allein kann manchmal auf nassem Wege durch Oxydation mit Chromsäure und concentrirter Schwefelsäure erfolgen (Messinger B. **21**, 2910; vergl. A. **278**, 151).

Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoffgehalt der Kohlenstoffverbindungen lässt sich in vielen Fällen daran erkennen, dass sie beim Erhitzen oder Verbrennen den Geruch von verbrannten Federn entwickeln. Viele stickstoffhaltige Substanzen bilden beim Erhitzen mit Alkalien (am besten mit Natronkalk) Ammoniak. Ein ganz allgemeines, sehr empfindliches Verfahren zum Nachweis von Stickstoff ist folgendes: Man erhitzt die zu prüfende Substanz in einem Reagenzröhrchen mit etwas Natrium oder Kalium, bei explodirbaren Substanzen unter Zusatz von trockener Soda. Es bildet sich hierbei, meist unter schwacher Verpuffung, Cyankalium. Den Rückstand löst man in Wasser, fügt zum Filtrate etwas eisenoxydhaltige Eisenvitriollösung und einige Tropfen Kalilauge, erwärmt etwas und versetzt dann mit überschüssiger Salzsäure; ein ungelöst bleibender Niederschlag von Berlinerblau oder eine bläulich grüne Färbung zeigt den Stickstoffgehalt der geprüften Substanz an.

Quantitativ bestimmt man den Stickstoff:

1. als Stickstoff nach der Methode von Dumas;
2a. als Ammoniak durch Glühen der Substanz mit Natronkalk nach der Methode von Will und Varrentrapp;
2b. als Ammoniak durch Erhitzen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure nach der Methode von Kjeldahl.

1. Methode von Dumas. Man verbrennt die mit Kupferoxyd gemischte Substanz unter Anwendung von vorgelegtem metallischem Kupfer zur Reduction von Stickstoffoxyden in einem vorher völlig mit Kohlensäure gefüllten Rohr aus schwer schmelzbarem Glas. Die Kohlensäureatmosphäre erzeugt man entweder durch Erhitzen von trocknem Mononatriumcarbonat oder Magnesit, die sich im hinteren zugeschmolzenen Theil des Verbrennungsrohres befinden; oder durch einen Kohlensäureentwicklungsapparat, z. B. den von Kreusler (Z. anal. Ch. **24**, 440) empfohlenen. In letzterem Fall verwendet man ein an beiden Enden offenes Rohr. Die Kohlensäure wird, wenn nöthig, durch Schwefelsäure getrocknet. Zweckmässig evacuirt man vor Beginn der Verbrennung das Verbrennungsrohr mehrmals mit der Wasserstrahlpumpe, indem man jedesmal das evacuirte Rohr mit Kohlensäure füllt (A. **233**, 330 Anm.), oder man evacuirt mit einer Quecksilberluftpumpe (Z. anal. Ch. **17**, 409). Nach Beendigung der Verbrennung drängt man durch Kohlensäure sämmtlichen noch im Verbrennungsrohr verbliebenen Stickstoff in die vorgelegte Gasmessröhre:

„Azotometer" verschiedener Formen (Zulkowsky A. **182**, 296; B. **18**, 1099; Schwarz B. **18**, 771; Ludwig B. **18**, 883; H. Schiff B. **18**, 885; Staedel B. **18**, 2243; Groves B. **18**, 1341; Ilinski B. **17**, 1348), in welchem Kalilauge den aufgefangenen Stickstoff von aller Kohlensäure befreit.

Aus dem Volum V_t des Gases, dem Barometerstand p und der Spannung s der Kalilauge (Wüllner Pogg. A. **103**, 529; **110**, 564) bei der Temperatur t der umgebenden Luft lässt sich das Volum V_0 bei 0^0 und 760 mm Druck berechnen:

$$V_0 = \frac{V_t\,(p-s)}{760\,(1+0{,}003665\,t)}.$$

Multiplicirt man den Ausdruck für V_0 mit der Zahl für das Gramm-Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 0^0 und 760 mm also mit 0,0012562, so erhält man das Gewicht G des Stickstoffvolums in Grammen:

$$G = \frac{V_t\,(p-s)}{760\,(1+1{,}003665\,t)} \cdot 0{,}0012562,$$

eine Zahl, aus der man den Procentgehalt der analysirten Kohlenstoffverbindung an Stickstoff berechnet.

Anstatt das beobachtete Gasvolum V nach dem Barometerstande und der Aussentemperatur auf den Normalzustand von 760 mm und 0^0 zu reduciren, kann man diese Reduction weit einfacher durch Vergleichung des beobachteten Dampf- oder Gasvolumen mit der Ausdehnung eines bei 760 mm und 0^0 gemessenen Normalvolumen (100) ausführen, — gemäss der Gleichung:

$$V_0 = V \cdot \frac{100}{v},$$

in welcher v das veränderte Normalvolum (100) bezeichnet. Es können dazu *Gasvolumometer* von Kreusler (B. **17**, 30) und Winkler (B. **18**, 2534), oder der *Nitrometer* von Lunge (B. **18**, 2030; **23**, 440; **24**, 1656, 3491), und von J. A. Müller (B. **26**, R. 388) dienen.

Oder man sammelt den Stickstoff in dem *Gasbaroscop* auf und berechnet aus dem Druck des auf ein bekanntes, constantes Volum gebrachten Stickstoffs sein Gewicht (B. **27**, 2263).

Nach Frankland-Armstrong führt man die Verbrennung ohne Vorlegung von metallischem Kupfer im Vacuum aus, fängt zugleich mit dem Stickstoff das gebildete Stickstoffoxyd auf und absorbirt dann letzteres (B. **22**, 3065).

Ueber Verfahren zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff vgl. Hempel Z. anal. Ch. **17**, 409; E. Pflüger ibid. **18**, 296; Jannasch u. V. Meyer A. **283**, 375.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Wasserstoff für den Fall, dass der Kohlenstoff allein auf nassem Wege nach Messinger bestimmt worden ist (S. 7), vgl. Gehrenbeck B. **22**, 1694.

Ueber die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff vgl. Klingemann A. **275**, 92.

2. Methode von Will und Varrentrapp. Beim Glühen der meisten stickstoffhaltigen organischen Substanzen (mit Ausnahme der Nitrokörper) mit Alkalien wird aller Stickstoff als Ammoniak ausgeschieden. Man mengt die gewogene, fein gepulverte Substanz mit Natronkalk (etwa 10 Th.), bringt das Gemenge in eine etwa 30 cm lange Verbrennungsröhre und füllt die Röhre weiter mit Natronkalk an. Das offene Ende der Röhre verbindet man mit einem Kugelapparat, welcher verdünnte Salzsäure enthält. Hierauf erhitzt man auf einem Verbrennungsofen zuerst den vorderen, dann den das Gemenge ent-

haltenden Theil der Verbrennungsröhre. Um alles Ammoniak aus der letzteren in den Kugelapparat überzuführen, saugt man durch den Apparat einen Luftstrom, nachdem die zugeschmolzene Spitze abgebrochen ist. Aus der vorgelegten Salzsäure fällt man mittelst Platinchlorid den entstandenen Salmiak als Ammoniumplatinchlorid ($PtCl_4.2NH_4Cl$), glüht den Niederschlag und wägt das hinterbliebene Platin: 1 Atom Platin entspricht 2 Mol. NH_3, mithin 2 Atomen Stickstoff.

Oder man titrirt, indem man in den Apparat eine bestimmte Menge Säure einführt und den Ueberschuss unter Anwendung von Fluorescein oder Methylorange als Indicator zurücktitrirt.

Gewöhnlich wird nach diesem Verfahren etwas zu wenig Stickstoff erhalten, da ein Theil des Ammoniaks leicht Zersetzung erleidet; man vermeidet das, wenn man dem Substanzgemenge etwas Zucker zusetzt und die Röhre nicht zu stark erhitzt (Z. anal. Ch. **19**, 91). Ferner muss die Röhre möglichst mit Natronkalk gefüllt sein (Z. anal. Ch. **21**, 278).

Um die Methode von Will und Varrentrapp auch allgemeiner anwendbar zu machen, fügt man dem Natronkalk reducirende Substanzen hinzu. Nach dem Verfahren von Goldberg (B. **16**, 2549) dient dazu ein Gemenge von Natronkalk (100 Th.), mit Zinnsulfür (100 Th.) und Schwefel (20 Th.), welches sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Nitro- und Azokörpern eignet. Arnold (B. **18**, 806) empfiehlt für Nitrate ein Gemenge von Natronkalk (2 Th.) mit Natriumhyposulfit (1 Th.) und Natriumformiat (1 Th.).

3. **Methode von Kjeldahl.** Man erhitzt die Substanz mit conc. Schwefelsäure bis zur Lösung und fügt dann Kaliumpermanganat hinzu bis zur grünen Färbung; hierbei wird die organische Substanz zerstört und der Stickstoff in Ammoniak verwandelt; letzteres wird aus der Lösung nach Verdünnen mit Wasser durch Destillation mit Natronlauge ausgetrieben (Z. anal. Ch. **22**, 366). Die Methode eignet sich namentlich zur Bestimmung des Stickstoffs in Pflanzentheilen und in thierischen Stoffen; vgl. auch Harnstoff. Bei Nitro- und Cyanverbindungen muss man die Substanz mit Zucker vermischen, bei Nitraten mit Benzoësäure; Zusatz von Kaliumpermanganat ist meist unnöthig, dagegen ein Zusatz von Quecksilberoxyd (B. **18**, R. 199, 297; **29**, R. 146) höchst vortheilhaft. Für Pyridin- und Chinolin-Derivate eignet sich diese Bestimmungs-Methode nicht (B. **19**, R. 367, 368).

Die Kjeldahl'sche Methode zur Stickstoffbestimmung empfiehlt sich vor allem durch die Einfachheit der Apparate und Operationen, wodurch sich eine Reihe von Bestimmungen nebeneinander ausführen lassen. Es sind zahlreiche Modificationen der Methode ersonnen worden, um sie allgemein anwendbar zu machen (B. **27**, 1633; **28**, R. 937; C. 1898 II, 312).

Anhang: In den Nitro- und Nitrosoverbindungen lässt sich der Stickstoffgehalt indirect mittelst einer titrirten Lösung von Zinnchlorür bestimmen. Die Gruppen NO_2 und NO werden durch das Zinnchlorür in die Amidgruppe verwandelt, indem Zinnchlorid gebildet wird, dessen Menge man durch Titrirung des überschüssigen Zinnchlorürs mittelst Jodlösung bestimmt: Methode von Limpricht (B. **11**, 40).

Bestimmung der Halogene, des Schwefels und Phosphors.

Qualitativer Nachweis: In brennbaren organischen Substanzen erkennt man einen Gehalt an Chlor, Brom und Jod meist daran, dass dieselben mit grünlich gesäumter Flamme

brennen. Sehr empfindlich ist folgende Reaction: Man bringt die organische Substanz mit vorher ausgeglühtem, in einem Platindrahtöhr haftenden Kupferoxyd in die nichtleuchtende Gasflamme. Dieselbe färbt sich bei Gegenwart von Chlor, Brom, Jod intensiv grünlich blau. Sicherer weist man den Halogengehalt nach, indem man die zu prüfende Verbindung mit etwas halogenfreiem, gebranntem Kalk glüht, die Masse in Salpetersäure löst und die filtrirte Lösung mit Silbernitratlösung versetzt.

Der Schwefelgehalt lässt sich häufig nachweisen durch Verschmelzen der Substanz mit etwas Kalihydrat; es entsteht dann Schwefelkalium, welches mit Wasser auf einer blanken Silbermünze einen schwarzen Fleck von Schwefelsilber hervorruft. Oder man erhitzt die Substanz mit Natrium und prüft die filtrirte Lösung auf Schwefelnatrium mit Nitroprussidnatrium, wodurch bei Anwesenheit von Schwefel eine purpurviolette Färbung auftritt. Schwefel und Phosphor bestimmt man durch Oxydation der Substanz mit Salpeter und Kaliumcarbonat und Aufsuchen der etwa entstandenen Schwefel- oder Phosphorsäure.

Quantitative Bestimmung: Zur Bestimmung der Halogene erhitzt man die mit chlorfreiem Kalk gemischte Substanz in einer an einem Ende zugeschmolzenen 33 cm langen Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, löst den Inhalt nach dem Erkalten in verdünnter Salpetersäure, filtrirt und fällt das Halogen mittelst Silberlösung.

Leichter als durch Kalk wird die Zersetzung durch ein Gemenge von Kalk mit 1/4 Th. Natriumcarbonat oder von 1 Th. Natriumcarbonat mit 2 Th. Kalisalpeter bewirkt und kann bei weniger flüchtigen Substanzen im Platin- oder Porzellantiegel auf der Gaslampe ausgeführt werden (Volhard A. **190**, 40; Schiff A. **195**, 293). Bei jodhaltigen Körpern entsteht etwas Jodsäure, welche nach dem Lösen der Masse mittelst schwefliger Säure reducirt werden muss. An Stelle der gewichtsanalytischen Bestimmung der gebildeten Halogenmetalle empfiehlt sich sehr das titrimetrische Verfahren von Volhard mittelst Rhodanammonium (A. **190**, 1).

Man kann auch die Substanz mit Eisen, Eisenoxyd und Natriumcarbonat glühen (E. Kopp B. **10**, 290).

Man verbrennt die halogenhaltigen Verbindungen im Sauerstoffstrom, indem man die Gase über platinirten Quarz leitet und fängt die Verbrennungsproducte in geeigneten Lösungen auf (Zulkowsky B. **18**, R. 648).

Man verbrennt die Substanz im Sauerstoffstrom und leitet die Verbrennungsproducte über reinen glühenden Aetzkalk oder Natronkalk. In der Lösung des Kalkes in verdünnter Salpetersäure bestimmt man die Halogene, Schwefelsäure und Phosphorsäure. In ähnlicher Weise lässt sich auch Arsen bestimmen (Brügelmann Z. anal. Ch. **15**, 1; **16**, 1). Nach Sauer fängt man die durch Verbrennung der Substanz gebildete schweflige Säure in bromhaltiger Salzsäure auf (ibid. **12**, 178).

Nach dem Verfahren von Klason zur Bestimmung des Schwefels, wie auch der Halogene, oxydirt man die Substanz in einem mit Nitrose-

dämpfen beladenen über Platinrollen geleiteten Sauerstoffstrom (B. **19**, 1910). Ueber die Bestimmung des Schwefels im Leuchtgas siehe Poleck Z. anal. Ch. **22**, 171.

Sehr häufig wendet man das Verfahren von Carius (Z. anal. Ch. **1**, 240; **4**, 451; **10**, 103; Linnemann ibid. **11**, 325; Obermeyer B. **20**, 2928) zur Bestimmung sowohl der Halogene als des Schwefels und Phosphors organischer Substanzen an. Man zerstört die abgewogene Substanz durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 150—300° unter Hinzufügen der genügenden Menge Silbernitrat, wenn die Substanz Halogene enthält, und bestimmt das entstandene Halogensilber (B. **28**, R. 478), die Schwefelsäure oder die Phosphorsäure. Zum Erhitzen der Röhre eignet sich namentlich der Ofen von Babo (B. **18**, 1219). Die Methode gibt nicht immer zuverlässige Zahlen (A. **223**, 184).

In vielen Fällen, namentlich bei in Wasser löslichen Substanzen, lassen sich die Halogene durch Einwirkung von Natriumamalgam abscheiden und in Halogensalze überführen, deren Menge in der abfiltrirten Lösung bestimmt wird (Kekulé A. Suppl. **1**, 340).

Sehr geeignet ist häufig die Bestimmung des Schwefels und Phosphors auf nassem Wege, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Aetzkali, oder mit Kaliumbichromat und Salzsäure (Messinger B. **21**, 2914).

Ermittelung der chemischen Molecularformel.[1])

Die Elementaranalyse ergibt die procentische Zusammensetzung der analysirten Substanz. Eine weitere Aufgabe besteht in der Ermittelung der atomistischen Molecularformel.

Das einfachste Verhältniss der in einer Verbindung enthaltenen Anzahl von Elementaratomen erfährt man, wenn man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der entsprechenden Elemente dividirt.

Angenommen die Elementaranalyse der Milchsäure habe folgende procentige Zusammensetzung ergeben:

Kohlenstoff	40,0 pCt.	
Wasserstoff	6,6 »	
Sauerstoff	53,4 »	(durch Differenz)
	100,0.	

[1]) Die Bestimmung des Moleculargewichts in theoretischer und practischer Beziehung von K. Windisch. 1892.

Dividirt man diese Procentzahlen durch die entsprechenden abgerundeten Atomgewichte (C = 12, H = 1, O = 16), so erhält man folgende Quotienten:

$$\frac{40,0}{12} = 3,3 \qquad \frac{6,6}{1} = 6,6 \qquad \frac{53,4}{16} = 3,3.$$

Das Verhältniss der Anzahl der Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in der Milchsäure ist demnach wie 3,3 : 6,6 : 3,3, oder wie 1 : 2 : 1. Das heisst, die einfachste atomistische Formel der Milchsäure ist CH_2O; es bleibt aber unentschieden, welches Vielfache dieser Formel die wahre Zusammensetzung ausdrückt. Die kleinste Formel für eine Verbindung, welche das Verhältniss der Anzahl der Atome anderer Elemente zu den Kohlenstoffatomen ausdrückt, nennt man empirische Formel. In der That kennen wir verschiedene Substanzen von der empirischen Formel CH_2O, wie den Formaldehyd CH_2O, die Essigsäure $C_2H_4O_2$, die Milchsäure $C_3H_6O_3$, den Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ etc.

Für verwickelt zusammengesetzte Substanzen ist sogar die Ableitung der einfachsten Formel keine zuverlässige, da sich aus den Procentzahlen, bei Berücksichtigung der möglichen Beobachtungsfehler, verschiedene Formeln berechnen lassen. Es muss daher die wahre Molecularformel anderweitig festgestellt werden. Es geschieht das nach drei allgemeinen Methoden: 1. Durch die Erforschung der chemischen Umwandlungen der Substanzen und ihrer Derivate; 2. durch die Bestimmung der Dampfdichte der flüchtigen Substanzen; 3. durch Ermittelung gewisser Eigenschaften der Lösungen löslicher Substanzen.

1. Bestimmung des Moleculargewichtes auf chemischem Wege.

Das Verfahren ist für alle Substanzen verwendbar, aber es führt nicht immer zu entscheidenden Ergebnissen. Es besteht darin, dass man Derivate der gegebenen Substanz darstellt, dieselben analysirt und ihre Zusammensetzung mit der angegebenen Formel der Stammsubstanz vergleicht. Am einfachsten stellt sich die Aufgabe, wenn die Substanz eine Säure oder Base ist. Man führt sie dann in ein Salz über, bestimmt die Menge des mit der Säure verbundenen Metalls oder der mit der Base verbundenen Mineralsäure und berechnet daraus die Aequivalentformel. Zur Erläuterung mögen folgende Beispiele dienen.

Man stellt das Silbersalz der Milchsäure dar (die Silbersalze sind meist leicht rein zu erhalten und krystallisiren meist ohne Krystallwasser) und bestimmt die in ihm enthaltene Menge Silber. Man findet dann 54,8 pCt. Silber. Da das Atomgewicht des Silbers = 107,7 ist, so berechnet sich die Menge der im milchsauren Silber mit 1 Atom Silber verbundenen anderen Bestandtheile nach dem Ansatz

$$54,8 : (100 - 54,8) = 107,7 : x$$
$$x = 89,0.$$

Unter der Annahme, dass die Milchsäure einbasisch ist, dass im Silbersalz 1 Atom Wasserstoff durch Silber vertreten ist, folgt hieraus das Moleculargewicht der freien Milchsäure $= 89 + 1 = 90$. Mithin muss die einfachste empirische Formel der Milchsäure $CH_2O = 30$ verdreifacht werden. Die Molecularformel der freien Milchsäure ist daher $C_3H_6O_3 = 90$:

$C_3 = 36$	40,0
$H_6 = 6$	6,7
$O_3 = 48$	53,3
90	100,0.

Ist die organische Substanz eine Base, so stellt man gewöhnlich das Platindoppelsalz dar. Diese Doppelsalze sind dem Ammoniumplatinchlorid $PtCl_4.2(NH_3HCl)$ ähnlich constituirt, indem das Ammoniak durch die Base vertreten ist. Man bestimmt in dem Doppelsalz die Platinmenge durch Glühen und berechnet die mit 1 Atom Platin (194,8 Th.) verbundene Menge der anderen Bestandtheile. Indem man von der gefundenen Zahl 6 Atome Chlor und 2 Atome Wasserstoff abzieht und dann durch 2 dividirt, findet man das Aequivalent- resp. das Molecular-Gewicht der Base.

Oder man unterwirft die organische Substanz den verschiedensten Reactionen, untersucht z. B., wie sie sich bei der Substitution ihres Wasserstoffs durch Chlor verhält. Die einfachste Formel für die Essigsäure ist, wie oben erwähnt, CH_2O. Durch Substitution entstehen aus der Essigsäure drei Säuren, die durch Behandeln mit nascirendem Wasserstoff wieder in Essigsäure zurückverwandelt werden:

$C_2H_3ClO_2$: Monochloressigsäure,
$C_2H_2Cl_2O_2$: Dichloressigsäure,
$C_2HCl_3O_2$: Trichloressigsäure.

Mithin müssen in der Essigsäure selbst drei substituirbare Wasserstoffatome vorhanden sein. Dies führt zu der Formel $C_2H_4O_2$ für Essigsäure; vgl. auch Ladenburg: Die Theorie der aromatischen Verbindungen (1876) S. 10.

Ist die Moleculargrösse einer analysirten Verbindung ermittelt, so hat man öfter die empirische Formel zu vervielfachen, um eine Formel zu erhalten, die aussagt, wie viele Atome der eine Verbindung zusammensetzenden Elemente in einem Molecül der Verbindung enthalten sind. Man nennt diese Formel die empirische Molecularformel.

2. Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdichte.

Dies Verfahren ist nur für unzersetzt flüchtige und vergasbare Substanzen geeignet. Es beruht auf dem Gesetz von Avogadro, nach welchem gleich grosse Volumen der normalen Gase und Dämpfe, bei Gleichheit von Temperatur und Druck, gleich viel Molecüle enthalten. Die Moleculargewichte verhalten sich daher wie die specifischen Gewichte. Da man nun die specif. Gewichte auf $H = 1$ bezieht, die Moleculargewichte aber auf $H_2 = 2$, so findet man die Moleculargewichte, indem man die specif. Gewichte mit 2 mul-

tiplicirt. Wird das specif. Gewicht auf Luft = 1 bezogen, so ist das Moleculargewicht gleich dem specif. Gewicht multiplicirt mit 28,86, da die Luft 14,43 mal schwerer ist als Wasserstoff.

		Molecular-Gew.	Specif. Gew.	
Luft	—	= —	14,43	1
Wasserstoff	H_2	= 2	1	0,0693
Sauerstoff	O_2	= 31,92	15,96	1,1060
Wasser	H_2O	= 17,96	8,98	0,622
Grubengas	CH_4	= 15,97	7,98	0,553.

Die aus den specifischen Gewichten abgeleiteten Moleculargewichte sind, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit den auf chemischem Wege ermittelten fast immer identisch. Wenn eine Abweichung stattfindet, so ist diese stets dadurch verursacht, dass die Substanz beim Uebergang in Dampfform eine Zersetzung oder Dissociation erleidet.

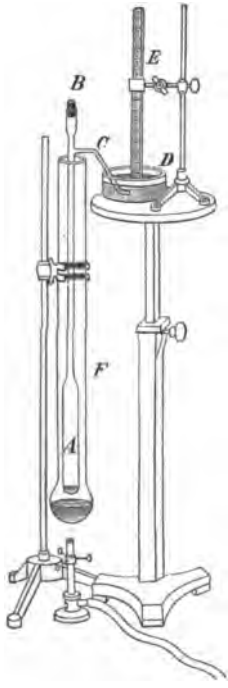


Fig. 2.

Die Methoden zur Dampfdichtebestimmung beruhen auf zwei wesentlich verschiedenen Verfahren. Nach dem einen ermittelt man das Gewicht des Dampfes, indem man ein von demselben erfülltes Gefäss von bekanntem Rauminhalt wägt: Methoden von Dumas und von Bunsen. Nach dem andern Verfahren wird eine gewogene Menge der Substanz verdampft und das Volum des Dampfes bestimmt; hierbei kann das Dampfvolum entweder direct gemessen werden: Methoden von Gay-Lussac und A. W. Hofmann, oder man berechnet dasselbe aus der äquivalenten Menge einer durch den Dampf verdrängten Flüssigkeit: Verdrängungsmethoden. Die ersteren drei Methoden, deren nähere Beschreibung in ausführlichen Handbüchern[1]) zu finden ist, werden gegenwärtig in chemischen Laboratorien seltener angewandt, da dieselben jetzt durch ein auf der Verdrängungsmethode beruhendes Verfahren von V. Meyer fast völlig ersetzt sind, welches bei grösster Einfachheit in der

[1]) Siehe z. B. Handwörterbuch der Chemie v. Ladenburg Bd. 8, 244.

Ausführung für die gewöhnlichen Zwecke der Dampfdichtebestimmung ausreichende Resultate liefert.

Methode von V. Meyer. Dampfdichtebestimmung mittelst Luft-Verdrängung (B. **11**, 1867, 2253). Nach derselben wird eine gewogene Menge der Substanz in einem geschlossenen Raum verdampft, und das durch den Dampf verdrängte gleich grosse Luftvolum gemessen. Der hierzu dienende Apparat (Fig. 2) besteht aus einer langen Glasröhre, an welcher ein cylindrisches Gefäss A angeschmolzen ist, und deren obere, etwas erweiterte Oeffnung B durch einen Kork verschlossen werden kann. Am oberen Ende der Röhre ist seitlich eine capillare Glasröhre C angeschmolzen, welche zur Ableitung der verdrängten Luft dient und in ein Wasserbad D eintaucht. Die in einem Stöpselgläschen abgewogene Substanz wird durch die Oeffnung B in das Gefäss A gebracht und daselbst verdampft; die austretende Luft wird in einem Gasmessrohr E aufgefangen. Zur Erhitzung dient ein Dampfbad, bestehend aus einem weiten Glascylinder E (B. **19**, 1862), dessen unteres etwas erweitertes Ende geschlossen ist und eine Flüssigkeit von bestimmtem Kochpunkt enthält. Die Natur der angewandten Flüssigkeit richtet sich nach der zu bestimmenden Substanz, indem ihr Kochpunkt höher liegen muss, als der der letzteren. Man verwendet als Heizflüssigkeiten Wasser (100°), Xylol (gegen 140°), Anilin (184°), Benzoësäureäthylester (213°), Benzoësäureamylester (261°), Diphenylamin (310°).

Die Dampfdichte S ist gleich dem Gewicht des Dampfes P (gegeben durch das Gewicht der angewandten Substanz) dividirt durch das Gewicht des gleich grossen Volum Luft P′:

$$S = \frac{P}{P'}.$$

Das Gewicht von 1 ccm Luft bei 0° und 760 mm Druck beträgt 0,001293 Gramm. Das gefundene Luftvolum V, bei der beobachteten Temperatur steht unter dem Druck p—s, wenn p den Barometerstand und s die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t bedeutet. Sein Gewicht berechnet sich nach der Formel

$$P' = 0{,}001293 \,.\, V_t \,.\, \frac{1}{1 + 0{,}00367\,t} \,\frac{p-s}{760}\,^{1}).$$

Mithin ist die gesuchte Dampfdichte

$$S = \frac{P(1 + 0{,}00367\,t) \,.\, 760}{0{,}001293 \,.\, V_t \,.\, (p-s)}.$$

Man kann auch die verdrängte Luft im *Gasbaroscop* (vgl. S. 8) auffangen (B. **27**, 2267).

Die Methode von V. Meyer, obgleich im Princip nicht ganz fehlerfrei, ergibt practisch völlig genügende Resultate, da es bei der Ableitung des Molecular-gewichtes aus der Dampfdichte sich um relativ grosse Zahlen handelt und kleine Differenzen nicht in Betracht kommen. Eine grössere Ungenauigkeit resultirt aus dem beschriebenen Verfahren zur Einführung der Substanz, da hierbei zugleich einige Luftblasen in den Apparat gebracht werden. Zur Vermeidung dieses Fehlers sind verschiedene Vorrichtungen von L. Meyer (B. **18**, 991), Piccard (B. **18**, 1080), Mahlmann (B. **18**, 1624), V. Meyer u. Biltz (B. **21**, 688) angegeben worden. Zur Prüfung der Substanz auf ihre Zersetzbar-

[1]) Einfacher führt man die Reduction des Luftvolum auf 760 mm und 0° durch Vergleichung mit einem Normalvolum aus (S. 8).

keit bei der Versuchstemperatur erhitzt man eine geringe Menge derselben in einem mit langer Spitze versehenen Glaskügelchen (B. **14**, 1466).

Substanzen, die über 300° kochen, erhitzt man in einem Bleibade (B. **11**, 2255). Bei höheren Temperaturen, bei denen Glas erweicht, werden Porzellangefässe angewandt und die Erhitzung in Gasöfen (von Perrot) vorgenommen (B. **12**, 1112). Bei Substanzen, die bei der Verdampfung durch Luft verändert werden, füllt man den Apparat zuvor mit reinem Stickstoff an (B. **18**, 2809, **21**, 688).

An Stelle der Apparate von Porzellan wendet man zweckmässig, namentlich bei Substanzen, die letzteres angreifen, solche von Platin an, die in glasirte Porzellanröhren eingeschlossen im Ofen erhitzt werden (B. **12**, 2204; Z. physik. Ch. **1**, 146; B. **21**, 688). Die Apparate gestatten zugleich Bestimmungen der Temperaturen (B. **15**, 141; Z. physik. Ch. **1**, 153).

Ueber Abänderungen der Verdrängungsmethode zur Bestimmung der Dichte von Gasen s. V. Meyer: B. **15**, 137, 1161, 2771; Langer u. V. Meyer: Pyrotechnische Untersuchungen 1885; Crafts: B. **18**, 851; **14**, 356; **16**, 457. Ueber Lufthäder zum Erhitzen und Regulatoren s. L. Meyer: B. **16**, 1087; **17**, 478.

Modificationen des Verdrängungsverfahrens für geringeren Druck rühren von La Coste (B. **18**, 2122), Schall (B. **22**, 140 dort Literatur; B. **27**, R. 604), Eykmann (B. **22**, 2754), V. Meyer u. Demuth (B. **23**, 311), Richards (B. **23**, 919 Anm.), Neuberg (B. **24**, 729, 2543) her.

Ueber ein abgeändertes Verfahren von Nilson u. Pettersson s. B. **17**, 987; **19**, R. 88 und J. pr. Ch. **33**, 1. Ueber das Verfahren von Biltz s. B. **21**, 2767.

3. Bestimmung des Moleculargewichtes in Lösungen.

a) Aus dem osmotischen Druck.

Nach der von van 't Hoff in neuester Zeit (Z. physik. Ch. **1**, 481; **3**, 198; B. **27**, 6) entwickelten Theorie der Lösungen[1]) zeigen die chemischen Substanzen in verdünnten Lösungen ein ganz ähnliches Verhalten, wie im gas- oder dampfförmigen Zustande, so dass die für Gase gültigen Gesetze von Boyle und Gay-Lussac, sowie die Hypothese von Avogadro auch für Lösungen Geltung haben. Entsprechend dem durch die Gastheilchen bewirkten Druck, üben auch die gelösten Substanztheilchen einen Druck aus, der sich direct in den osmotischen Erscheinungen äussert und daher osmotischer Druck genannt wird. Derselbe ist gleich dem Druck, welchen die gleiche Menge der Substanz ausüben würde, wenn sie in gasförmigem Zustande bei derselben Temperatur den gleichen Raum einnähme, wie die Lösung. Lösungen, welche moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen enthalten, üben den gleichen osmotischen Druck aus. Man kann daher, ähnlich wie aus dem

[1]) s. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 2. Aufl. 1890. Lothar Meyer, Grundzüge der theoretischen Chemie, 2. Aufl. 1893.

Gasvolum oder Gasdruck, auch aus dem osmotischen Druck direct die Molecular gewichte von gelösten Substanzen ableiten.

Die Bestimmung des osmotischen Druckes geschieht nach Pfeffer mittelst sog. künstlicher Zellen mit halbdurchlässigen Wänden. Geeignete Abänderungen versprechen das Verfahren praktisch anwendbar zu machen (Ladenburg B. **22**, 1225).

Ein anderes Verfahren zur Ermittelung relativer Werthe für den osmotischen Druck: die plasmolytische Methode von de Vries beruht auf Verwendung lebender Pflanzenzellen, an deren Stelle nach Hamburger's Vorgang auch rothe Blutkörperchen benutzt werden können (Z. physik. Ch. **2**, 415; **14**, 424).

Die Berechnung des Molecular gewichtes geschieht am einfachsten mittelst der allgemeinen Gasgleichung

$$pv = RT$$

in welcher R eine Constante und T die sog. absolute Temperatur von —273° an gerechnet bedeutet. Soll die Gasgleichung zugleich die Avogadro'sche Hypothese umfassen (dass moleculare Mengen der Gase oder gelösten Substanzen bei Gleichheit von Temperatur und Druck dasselbe Volum einnehmen), so muss man stets moleculare Mengen der Substanzen berücksichtigen. Für Grammenmoleculargewichte (also 2 gr Wasserstoff oder 31,92 gr Sauerstoff) bei der Temperatur von 0° (oder —273°) und dem Druck (Gasdruck oder osmotischer Druck) von 76 cm Quecksilber beträgt die Constante 84500

$$p \,.\, v = 84500 \,.\, T$$ [1])

wobei v das Volum bezeichnet, welches dem Grammenmoleculargewicht entspricht ($v = \frac{M}{a}$, wo a das Grammengewicht von 1 ccm des Gases oder der gelösten Substanz bezeichnet, die in 1 ccm der Lösung enthalten ist). Führt man die Zahlwerthe ein, so ergibt sich die Gleichung

$$p \,.\, 13{,}59 \times \frac{M}{a} = 84500\,(273 + t),$$

mit den vier Variabeln p, M, a und t, von denen die eine berechnet werden kann, wenn die 3 anderen gegeben sind. Das Molecular gewicht M ergibt sich demnach aus der Formel

$$M = \frac{a \,.\, 84500\,(273 + t)}{p \,.\, 13{,}59} = \frac{a \,.\, 6218\,(273 + t)}{p}.$$

b) Aus der Erniedrigung des Dampfdrucks oder der Erhöhung des Kochpunkts.

In naher Beziehung zum osmotischen Druck steht die Erniedrigung des Dampfdruckes der Lösungen. Bekanntlich zeigen bei gleichen Temperaturen die Lösungen einen geringeren Dampfdruck (f') als das reine Lösungsmittel (f) und kochen daher auch bei einer höheren Temperatur als letzteres. Die Erniedrigung des Dampfdruckes (f—f') ist proportional der Menge der gelösten Substanz (Wüllner) gemäss der Gleichung

$$\frac{f - f'}{f} = k \,.\, g$$

---

[1]) $R = \frac{pv}{T}$; $p = 1033 = 76 \times 13{,}59$ (spec. Gew. des Quecksilbers); $v = 22330 = 31{,}92/0{,}001430$ Gew. von 1 ccm Sauerstoff: $R = \frac{1033.22330}{273}$.

in welcher k die »relative Dampfdruckerniedrigung« $\left(\frac{f-f'}{f}\right)$ für einprocentige Lösungen und g den Procentgehalt bedeutet.

Bezieht man die Erniedrigung nicht auf gleich grosse Gewichte, sondern auf moleculare Mengen der gelösten Substanzen, so findet man, dass aequimoleculare Lösungen (welche in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen enthalten) eine gleich grosse Erniedrigung zeigen, — die moleculare Dampfdruckerniedrigung ist constant:

$$M \cdot \frac{f-f'}{f} = C.$$

Vergleicht man ferner die relativen Dampfdruckerniedrigungen in verschiedenen Lösungsmitteln, so ergibt sich wiederum, dass sie gleich sind, wenn gleiche Mengen der Substanz in molecularen Mengen der Lösungsmittel gelöst sind. In der allgemeinsten Fassung lautet das Gesetz: »Die Dampfdruckerniedrigung verhält sich zum Dampfdruck des Lösungsmittels (f) wie die Anzahl der Molecüle des gelösten Körpers (n) zur Gesammtanzahl der Molecüle (n + N):

$$\frac{f-f'}{f} = \frac{n}{n+N}$$

Ersetzt man n und N durch die Quotienten $\frac{g}{m}$ und $\frac{G}{M}$, in welchen g und G die Gewichtsmengen der Substanz und des Lösungsmittels, und m und M ihre resp. Moleculargewichte bezeichnen, so lassen sich aus der Dampfdruckerniedrigung leicht die Moleculargewichte berechnen.

Diese Sätze sind empirisch von F. M. Raoult 1887 aufgefunden worden und bald darauf theoretisch von van 't Hoff (S. 16) aus dem osmotischen Druck abgeleitet worden (Z. physik. Ch. **8**, 115). Dieselben gelten nur für nicht flüchtige oder (im Verhältniss zum Lösungsmittel) wenig flüchtige Substanzen und zeigen ganz dieselben Abweichungen wie die osmotischen Drucke oder die Gefrierpunktserniedrigungen.

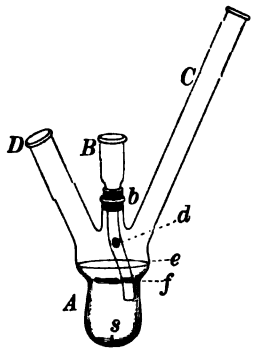


Fig. 3.

Die Methoden zur Bestimmung der Dampfdrucke sind noch zu wenig genau und einfach, um für practische Moleculargewichtsbestimmungen Anwendung zu finden (B. **22**, 1084; Z. physik. Ch. **4**, 538). Weit einfacher und genauer ist die Bestimmung der der Dampfdruckerniedrigung entsprechenden Kochpunktserhöhung (Beckmann, Z. physik. Ch. **4**, 539; **6**, 437; **8**, 223; **15**, 656; B. **27**, R. 727; **28**, R. 432).

Verfahren von Beckmann. Als Kochgefäss dient ein dreifach tubulirtes Kölbchen A (Fig. 3), in dessen Boden ein Platindraht s zur Kocherleichterung eingeschmolzen ist. Man füllt das Kölbchen bis zur halben Höhe f mit Granaten oder Glasperlen. Durch den weiteren seitlichen Tubus D führt ein genaues Thermometer (nach Beckmann, Z. physik. Ch. **15**, 672 Anm.), das bis an die Füllung reicht, und dessen Quecksilbergefäss später ganz in das Lösungsmittel eintauchen soll. Durch den mittleren Tubus b geht das Kühlrohr B in der Weise, dass das Dampfloch d als der Weg für die Dämpfe zum Kühler frei bleibt und das untere Ende des Rohres noch etwa

1 cm von den Granaten oder Glasperlen absteht, damit nicht später durch das Aufsteigen von Dampfblasen das Ausfliessen von Flüssigkeit behindert wird. Der mit Korken oder mittelst Glasschlüssen verschlossene Apparat wird bis auf's Centigramm genau tarirt und mit so viel Lösungsmittel beschickt, dass der Flüssigkeitsspiegel bei e steht. Eine zweite Wägung ergibt die Menge des Lösungsmittels. Das beschickte Kochgefäss umgibt man mit einem Asbestmantel, welcher oben mit Watte ausgestopft wird und den Boden freilässt. Das Rückflussrohr B wird mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler oder, wenn das Metall angegriffen wird, mit einem Liebig'schen Glaskühler verbunden. Man beobachtet zunächst den Kochpunkt des Lösungsmittels, dann, nachdem die Substanz durch den Tubus C eingeführt ist, auf's Neue den Kochpunkt. Hierdurch lernt man die Kochtemperaturerhöhung kennen. Das Einführen abgewogener Substanzmengen wird mehrmals wiederholt, und stets die Kochtemperaturerhöhung bestimmt. Für hochkochende Lösungsmittel hat Beckmann einen in geeigneter Weise abgeänderten Apparat angegeben (Z. physik. Ch. **8**, 223) und auch dem oben abgebildeten Apparat hat er später eine etwas geänderte Form gegeben (Z. physik. Ch. **40**, 129, dort vollständige Literaturzusammenstellung).

S. Arrhenius zeigte, dass für die molecularе Kochpunktserhöhung eine Formel gültig ist, welche der von J. H. van 't Hoff für die molecularе Gefrierpunktserniedrigung abgeleiteten (S. 20) durchaus analog ist. Die molecularе Kochpunktserhöhung d ist nämlich:

$$d = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{w},$$

worin T die absolute Kochtemperatur und w die Verdampfungswärme des Lösungsmittels bedeutet. Durch Auflösen von 1 Gramm-Molecül Stoff, d. h., wenn das Molecularгewicht des Stoffes gleich m ist, von m g Stoff in 100 g Lösungsmittel, wird der Kochpunkt um d^0 erhöht, durch Auflösen von p g Stoff in 100 g Lösungsmittel um $d_1 = d \cdot \frac{p}{m}$; daraus ergibt sich

$$m = p \cdot \frac{d}{d_1}.$$

Darin bedeutet:

p das Gewicht (in Grammen) des Stoffes, welcher in 100 gr Lösungsmittel gelöst wurde,

d die molecularе Kochpunktserhöhung $\left(= 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{w}\right)$,

d_1 die beobachtete Kochpunktserhöhung.

Die molecularе Kochpunktserhöhung von Aether beträgt $21{,}1^0$, von Chloroform $36{,}6^0$, von Essigsäure $25{,}3^0$.

Ein neues Verfahren der Molecularгewichtsbestimmung nach der Kochmethode beschrieb Landsberger, bei der das Erhitzen der betreffenden Lösung durch Einleiten des Dampfes des kochenden Lösungsmittels erfolgt. (B. **31**, 458; vgl. C. 1898 II, 8; 1900 I, 1186; Beckmann Z. physik. Ch. **40**, 129.

Ueber eine Methode zur Molecularгewichtsbestimmung durch Destillation von mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten durch eingeleiteten Wasserdampf s. A. Naumann B. **11**, 429.

c) Aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes.

Am leichtesten und genauesten lassen sich die Molecularгewichte gelöster Substanzen aus der Erniedrigung der Gefrier-

punkte ihrer Lösungen ableiten. Die Erniedrigung der Gefrierpunkte krystallisirbarer Lösungsmittel (wie Wasser, Benzol, Eisessig) ist, wie schon Blagden (1788) und Rüdorff (1861) gefunden haben, proportional der Menge der in ihnen gelösten Substanz. Durch weitere Untersuchungen von Coppet (1871) und besonders von Raoult (seit 1882) ist es festgestellt, dass moleculare Mengen der verschiedenen Substanzen in derselben Menge des Lösungsmittels gelöst die gleiche Gefrierpunktserniedrigung zeigen (Gesetz von Raoult). Bezeichnet t die Gefrierpunktserniedrigung, welche von p Grammen der Substanz in 100 g des Lösungsmittels hervorgebracht wird, so zeigt der sog. Depressionscoëfficient $\frac{t}{p}$ die Erniedrigung für 1 g der Substanz in 100 Grammen der Lösung an[1]). Durch Multipliciren des Depressionscoëfficienten mit dem Moleculargewicht der gelösten Substanzen erhält man die Moleculardepression, welche bei allen Substanzen für ein und dasselbe Lösungsmittel einen constanten Werth zeigt:

$$M \cdot \frac{t}{p} = C;$$

derselbe beträgt nach den experimentellen Bestimmungen von Raoult im Durchschnitt für Benzol 49, für Eisessig 39, für Wasser 19. Ist die Constante gegeben, so lässt sich das unbekannte Molecculargewicht der gelösten Substanz leicht berechnen:

$$M = C \frac{p}{t}.$$

Vergleicht man ferner die für verschiedene Lösungsmittel gefundenen Constanten, so findet man, dass sie in demselben Verhältniss stehen wie die Moleculargewichte, dass mithin der Quotient aus den Moleculardepressionen und den Moleculargewichten eine constante Grösse ist (gegen 0,62). Es bedeutet dies, dass das Molecül irgend einer Substanz in 100 Molecülen einer Flüssigkeit gelöst den Erstarrungspunkt um nahe 0,62 erniedrigt.

Diese von Coppet und Raoult empirisch aufgefundenen Gesetze sind theoretisch von Guldberg (1870) und van 't Hoff (1886) aus der Dampfdrucksverminderung und dem osmotischen Druck abgeleitet worden. Die Constante C für die verschiedenen Lösungsmittel ergibt sich aus der Formel $0{,}02 \frac{T^2}{w}$, in welcher T die Erstarrungstemperatur des Lösungsmittels vom absoluten Nullpunkt an gerechnet, und w seine latente Schmelzwärme bezeichnet. Die so von van 't Hoff berechneten Constanten sind: 53 für Benzol, 38,8 für Essigsäure, 18,9 für Wasser (s. o.).

[1]) Nach Arrhenius (Z. physik. Ch. **2**, 493) wird der Gehalt der Lösungen durch das Grammengewicht der Substanzen ausgedrückt, welche in 100 ccm der Lösung enthalten sind.

Die obigen Gesetze haben (ebenso wie die für die Dampfdruckserniedrigung und den osmotischen Druck) directe Geltung nur für indifferente, wenig chemisch-active Substanzen, während die Salze und die starken Säuren und Basen (d. h. alle Electrolyte) Ausnahmen bilden. Letztere zeigen grössere Gefrierpunktserniedrigungen (ebenso grössere osmotische Drucke und grössere Dampfdruckverminderung) als die berechneten, was nach der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius (Z. physik. Ch. **1**, 577, 631; **2**, 491; B. **27**, R. 542) durch die Spaltung der Electrolyte in ihre freien Jonen erklärt wird. Aber auch die indifferenten Substanzen zeigen vielfache, meist entgegengesetzte Abweichungen, die dadurch bedingt werden, dass die gelösten Substanzen noch nicht völlig in Einzelmolecüle zerfallen sind. Am genauesten ergeben sich die Resultate in sehr verdünnten Lösungen und bei Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel, der auf feste Körper am meisten dissociirend einwirkt.

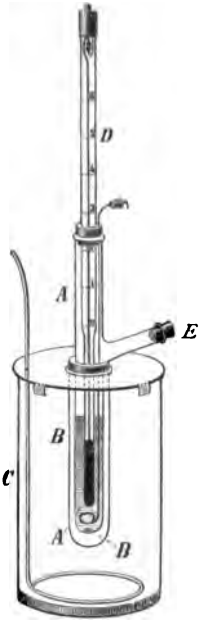


Fig. 4.

Verschiedene geeignete Apparate und Arbeitsverfahren sind von Auwers (B. **21**, 711), Holleman (B. **21**, 860), Hentschel (Z. physik. Ch. **2**, 307), Beckmann (Z. physik. Ch. **2**, 638), Eykmann (Z. physik. Ch. **2**, 964), Klobukow (Z. physik. Ch. **4**, 10) und Baumann und Fromm (B. **24**, 1431) angegeben worden.

Verfahren von Beckmann. Ein starkwandiges, 2—3 cm weites Reagenzrohr (A) mit seitlichem Stutzen (E) (Fig. 4) wird mit 15—20 g des Lösungsmittels (bis auf Centigramme genau ausgewogen), beschickt und mittelst eines Korkes geschlossen, in welchem ein genaues Thermometer nebst einem aus dickem Platindraht bestehenden Rührer eingesetzt ist. Der untere Theil des Reagenzrohres A ist mittelst Kork in einem etwas weiteren Glasrohr B befestigt, das als Luftmantel zur langsameren Ausgleichung der Temperatur dient. Das Ganze wird in ein Becherglas mit einer Kühlflüssigkeit getaucht; für Eisessig (gegen 16^0 erstarrend) dient dazu kaltes Wasser, für Benzol (gegen 5^0) genügt Eiswasser. Man bestimmt nun zunächst den Erstarrungspunkt des Lösungsmittels, indem man dasselbe auf $1—2^0$ unter seinen Gefrierpunkt abkühlt und dann durch Bewegen des Rührers (und durch zuvor hineingebrachte Platinblechschnitzel) die Krystallbildung einleitet. Das Thermometer steigt alsdann etwas und gibt in seinem einige Zeit constant bleibenden höchsten Stande den Gefrierpunkt des angewandten Lösungsmittels an. Alsdann lässt man die Masse aufthauen, fügt durch den Stutzen eine genau gewogene Menge

Fig. 5.

der Substanz hinzu, lässt dieselbe sich lösen und bestimmt in gleicher Weise wie zuvor den Gefrierpunkt der Lösung (B. **28**, R. 412; C. 1900 I, 241, II, 361; Z. physik. Ch. **40**, 192.

Ein sehr vereinfachtes **Verfahren von Eykmann** (vgl. A. **278**, 98) gestattet die Bestimmung mit geringeren Mengen der Lösung und der Substanz bei Anwendung von Phenol als Lösungsmittel (gegen 38° schmelzend), dessen Moleculardepression noch grösser ist, als die des Benzols und theoretisch sich zu 76 berechnet (s. o.). Fig. 5 zeigt den dabei verwendeten Apparat, ein zweifach tubulirtes Fläschchen, dessen einer Tubus durch ein eingeschliffenes (abgekürztes) Thermometer und dessen anderer Tubus durch ein aufgeschliffenes Glashütchen verschlossen ist.

Auch bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel ergeben, entgegen früheren Versuchen, nach den Untersuchungen von Paternó u. a., die Kohlenstoffverbindungen meist normale Resultate; ausgenommen sind die Alkohole, Phenole, Säuren, Oxime, Pyrrol u. a. (B. **22**, 1430; Z. physik. Ch. **5**, 94; B. **27**, R. 845; **28**, R. 974).

Auch Naphthalin, dessen Depressionsconstante nach van 't Hoff gegen 70 beträgt, eignet sich zu Bestimmungen nach der Gefrierpunktsmethode (B. **22**, 2501; **23**, R. 1; **24**, 1431).

Ueber die Moleculargewichtsbestimmung aus der Löslichkeitserniedrigung s. B. **28**, 804.

Ueber die Moleculargewichtsbestimmung aus dem molecularen Lösungsvolum s. B. **29**, 1023.

Die chemische Constitution der Kohlenstoffverbindungen.

Aeltere Ansichten. Als im Anfange dieses Jahrhunderts die merkwürdigen Zersetzungen der chemischen Verbindungen durch den electrischen Strom entdeckt wurden, drängte sich die Ansicht auf, dass die Ursache der chemischen Affinität in electrischen Kräften bestehe. Man nahm an, dass die Elementaratome verschiedene electrische Polaritäten besässen, und ordnete alle Elemente ihrem electrischen Verhalten nach in eine electrische Spannungsreihe ein. Die chemische Vereinigung sollte auf der Ausgleichung der verschiedenen Electricitäten beruhen. Eine nothwendige Folge dieser Hypothese war die dualistische Auffassung der Constitution der chemischen Verbindungen. Jede chemische Verbindung musste aus zwei electrisch verschiedenen Gruppen bestehen, welche weiter aus zwei verschiedenen Gruppen oder Elementen zusammengesetzt sein konnten. So fasste man die Salze als Verbindungen der electropositiven Basen (Metalloxyde) mit electronegativen Säuren (Säureanhydriden) auf, welche weiter als binäre Verbindungen von Sauerstoff mit Metallen, resp. Metalloïden betrachtet wurden. Auf diesen Grundlagen baute sich die electrochemische, dualistische Theorie von Berzelius auf, welche bis Anfang der 60er Jahre die chemische Wissenschaft in Deutschland fast ausschliesslich beherrschte.

Die in der anorganischen Chemie geltenden Grundsätze wurden auch auf die organischen Substanzen angewandt. Man nahm an, dass in letzteren zusammengesetzte Gruppen, Radicale, dieselbe Rolle spielen, wie die Elemente in den Mineralverbindungen. Man definirte die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale (Liebig 1832) und baute die chemische Radicaltheorie auf, welche in Deutschland zugleich mit der electrochemi-

schen Theorie in Geltung blieb. Nach dieser Theorie bestand die Aufgabe der organischen Chemie darin, diese Radicale im Sinne der dualistischen Anschauung als nähere Bestandtheile der organischen Verbindungen zu ermitteln und abzuscheiden, und so deren Constitution aufzuklären (Liebig und Wöhler: Ueber das Radical der Benzoësäure, A. **3**, 249; Bunsen: Ueber die Kakodylverbindungen, A. **31**, 175; **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1).

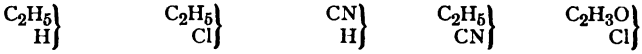
Unterdessen waren in Frankreich Thatsachen entdeckt worden, namentlich seit Anfang der 30er Jahre, mit welchen die electrochemische, dualistische Theorie nicht vereinbar war. Man hatte gefunden, dass in den organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor und Brom ersetzt (substituirt) werden kann, ohne dass der Charakter der Verbindungen wesentlich verändert erschien. Den electronegativen Halogenen kam eine ganz ähnliche chemische Function zu, wie dem electropositiven Wasserstoff. Hiermit war die electrochemische Hypothese als irrthümlich erwiesen. Die dualistische Anschauung wurde durch eine unitäre ersetzt. Alle zu frühzeitigen Speculationen über die Natur der chemischen Affinität bei Seite lassend, betrachtete man die chemischen Verbindungen als nach gewissen Grundformen — Typen — zusammengesetzt, in welchen einzelne Elemente durch andere ersetzt werden können: ältere Typentheorie von Dumas; Kerntheorie von Laurent. Dabei unterschied Dumas chemische Typen und mechanische Typen. Zu demselben chemischen Typus, in die nämliche *Gattung*, rechnete er die Substanzen, die wie Essigsäure und Chloressigsäure mit denselben Grundeigenschaften begabt sind, denselben chemischen Charakter besitzen. Demselben mechanischen Typus, einer *natürlichen Familie* angehörig betrachtete Dumas mit Regnault die im Bau miteinander verwandten Verbindungen von verschiedenem chemischem Charakter: Alkohol, Essigsäure. Zugleich verneinte man die Praeexistenz von Radicalen im Sinne der dualistischen Anschauung.

Die typisch-unitäre Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen hatte zur wichtigen Folge die richtige Feststellung der Begriffe Aequivalent, Atom und Molecül (Laurent und Gerhardt). Erst hierdurch war die sichere Grundlage zur weiteren Entwickelung gelegt. Nachdem das Molecül als chemische Einheit festgestellt war, konnte man sich wieder der Betrachtung der Gruppirung der Atome im Molecül, der Constitution der näheren Bestandtheile des Molecüls zuwenden. Die Erforschung der Reactionen der doppelten chemischen Umsetzung, wobei einzelne Atomgruppen (Radicale oder Reste) erhalten bleiben und umgetauscht werden können (Gerhardt), besonders die wichtigen Entdeckungen der Aminbasen oder substituirten Ammoniake durch Würtz (1849) und Hofmann (1849), ferner die bahnbrechenden Untersuchungen von Williamson (1850) und Chancel (1850) über die Zusammensetzung der Aether und die Entdeckung der Säureanhydride durch Gerhardt 1851) führten zu einer »typischen« Auffassung einzelner Körpergruppen. Williamson bezog die Alkohole und Aether auf den Typus Wasser. A. W. Hofmann brachte die substituirten Ammoniake in eine ähnliche Beziehung zum Ammoniak. Eine ausgedehnte Anwendung erfuhr diese typische Anschauungsweise in der Typentheorie von Gerhardt (1853), welche als eine Verschmelzung der älteren Typen- und Substitutionstheorie von Dumas und Laurent mit der Radicaltheorie von Berzelius und Liebig betrachtet werden kann. Sie beruht auf dem Begriff des Molecüls und nimmt eine weitere Gruppirung der Atome im Molecül an. Der Begriff der Radicale war aber ein anderer geworden; man verstand darunter nicht mehr den Elementen vergleichbare, isolirbare Atomgruppen, sondern weiter nichts als Reste der Molecüle, welche bei gewissen Reactionen unverändert bleiben.

Die Kohlenstoffverbindungen den einfachsten anorganischen Verbindungen vergleichend, bezog Gerhardt dieselben auf folgende Grundformen oder Typen:

Wasserstoff Chlorwasserstoff Wasser Ammoniak

von welchen sie durch Ersatz der Wasserstoffatome durch zusammengesetzte Gruppen oder Radicale abgeleitet werden können. Auf den Typus Wasserstoff und Chlorwasserstoff bezog man alle Verbindungen, welche man als aus zwei, direct miteinander verbundenen Gruppen bestehend betrachten konnte, so z. B.:



Aethylwasserstoff Aethylchlorid Cyanwasserstoff Cyanaethyl Acetylchlorid.

Zum Typus Wasser rechnete man alle Körper, welche man vom Wasser durch Ersatz von Wasserstoff ableiten konnte:

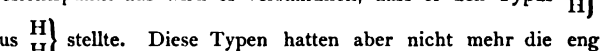
Alkohol Essigsäure Aethylaether Acetanhydrid.

Den Haupttypen stellten sich Nebentypen zur Seite. An den Haupttypus $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ reihten sich die Nebentypen $\left.\begin{matrix}Br\\H\end{matrix}\right\}$ $\left.\begin{matrix}J\\H\end{matrix}\right\}$, an den Haupttypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ der Nebentypus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$ u. s. w.

Zum Ammoniaktypus rechnete man alle Derivate des Ammoniaks:

Methyl-amin Trimethyl-amin Acetamid Cyansäure.

Gerhardt's Typen waren chemische Typen, er selbst drückte das so aus: »mes types sont des types de double décomposition«. Von diesem Gesichtspunkt aus wird es verständlich, dass er den Typus $\left.\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\right\}$ neben den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ stellte. Diese Typen hatten aber nicht mehr die eng eingeschränkte Bedeutung wie früher. Man bezog zuweilen ein und denselben Körper auf verschiedene Typen, je nach den Umsetzungen, welche man durch die Formel ausdrücken wollte. So bezog man den Aldehyd auf den Typus Wasserstoff oder Wasser; die Cyansäure auf den Typus Wasser oder Ammoniak:



Die Entwickelung des Begriffes der mehrwerthigen (mehratomigen) Radicale, die Erkenntniss, dass in den Kohlenstoffradicalen Wasserstoff durch die Gruppen OH und NH_2 ersetzt werden kann etc., führte zur weiteren Aufstellung der multiplen und gemischten Typen (Williamson, Odling, Kekulé):

Verdoppelte Typen:

z. B. $C_2H_4''\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ Aethylenchlorid

$C_2H_4''\begin{cases}H\}O\\H\}O\end{cases}$ Aethylenglycol

$CO''\begin{cases}H_2\}N\\H_2\}N\end{cases}$ Carbamid.

Gemischte Typen:

$\begin{cases}Cl\\H\\H_2\\H_2\end{cases}O_2$

$\begin{cases}H\\H\}N\\H\\H\\H\}O\end{cases}$

$C_3H_5'''\begin{cases}Cl\\H_2\}O_2\end{cases}$ Chlorhydrin

$C_2O_2''\begin{cases}H_2\}N\\H\}O\end{cases}$ Oxaminsäure

$C_2H_2O''\begin{cases}H_2\}N\\H\}O\end{cases}$ Amidoessigsäure.

In diesen multiplen und gemischten Typen wurde die Vorstellung zum Ausdruck gebracht, dass durch die mehrwerthigen Radicale zwei oder mehrere *Typenmolecüle*, wenn man so sagen darf, zu einem Ganzen — einem Molecül — vereinigt werden. Vergleicht man diese typischen Formeln mit den gegenwärtig gebräuchlichen Structurformeln, so sieht man, dass erstere den Uebergang darstellen von den empirischen, unitären Formeln zu den jetzigen Formeln, welche die *Art der Bindung* der Atome im Molecül ausdrücken.

Der nächste Schritt war die Vermehrung der Gerhardt'schen Typen um den Typus Grubengas $\begin{cases}H\\H\\H\\H\end{cases}C$ durch Kekulé 1856 (A. **101**, 204).

Neuere Ansichten. 1857 deutete Kekulé in seiner Abhandlung: Ueber die sog. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale (A. **104**, 129) die Idee der Typen durch die Annahme einer besonderen Function der Atome — ihre Atomigkeit oder Basicität (Valenz, Werthigkeit) —, in der er die Ursache der Gerhardt'schen Typen fand.

Frankland sprach schon im Jahre 1852 ähnliche Ansichten über die Elemente der Stickstoffgruppe aus (A. **85**, 329; **101**, 257; Frankland: Experimental researches in pure, applied and physical Chemistry, London 1871, S. 147), denen sich auch Kolbe zuneigte — vgl. dessen Ableitung der organischen Verbindungen von dem Radikal Carbonyl C_2 und der Kohlensäure C_2O_4 (Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie 1858, Bd. I, S. 567 ff.). Dass diese Betrachtungen weniger Einfluss auf die Entwickelung der theoretischen Chemie gehabt haben, liegt vor allem an der bei Kolbe und Frankland noch nicht genügend geklärten Auffassung des Verhältnisses von Aequivalentgewicht und Atomgewicht.

Kekulé griff bei seinen Hypothesen mehr auf Dumas' mechanische Typen zurück als auf Gerhardt's Doppelzersetzungstypen. Es verschwand damit für ihn der Unterschied, den Gerhardt zwischen dem Typus $\begin{cases}H\\H\end{cases}$ und $\begin{cases}Cl\\H\end{cases}$ sah. 1858 sprach Kekulé die Forderung aus, »dass es nöthig sei, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen«. Er fährt fort: »Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum

eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, dass man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Elemente untereinander ermitteln und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll.« (A. **106**, 136.) Die Erkenntniss der Vierwerthigkeit der Kohlenstoffatome und ihrer Eigenschaft, sich untereinander zu verbinden, erklärte die Existenz und den Bindungswerth der Radicale sowie ihre Constitution (Kekulé l. c. und Couper, A. ch. physik. [3] **53**, 469). Die Typentheorie ist mithin nicht, wie es zuweilen heisst, als irrthümlich widerlegt worden, sondern sie hat nur in dem weiteren Prinzip der Werthigkeitstheorie oder Valenztheorie eine Verallgemeinerung und Verdeutlichung gefunden.

Während man früher neben empirischen Formeln, welche nur die atomistische Zusammensetzung des Molecüls angaben, mehr oder weniger einseitige rationelle Formeln (Berzelius), die nur Umsetzungsformeln waren, anwendete, um sich bis zu einem gewissen Grad von dem chemischen Verhalten einer Kohlenstoffverbindung Rechenschaft zu geben, sprach Kekulé jetzt von der *Art der Bindung der Atome im Molecül*, durch deren Erkenntniss die Constitution der Kohlenstoffverbindung festgestellt wird (Constitutionsformeln). Lothar Meyer führte dann den Ausdruck: *Verkettung der Kohlenstoffatome* in die Wissenschaft ein (Gesetz der Verkettung der Kohlenstoffatome). Der jetzt für diese Anschauung am meisten gebrauchte Ausdruck Structur (Structurformeln) rührt von Butlerow her.

Eine ausserordentlich fruchtbare Anwendung der Valenztheorie ist die Benzoltheorie Kekulé's, nach welcher zum ersten Male in einer Kohlenstoffverbindung eine geschlossene Kohlenstoffkette, ein aus sechs Kohlenstoffatomen bestehender Ring, angenommen wurde. Auf das Vorhandensein des »Benzolrings« ist die auffallende Beständigkeit der aromatischen Verbindungen zurückzuführen. Eine Ausdehnung dieser Betrachtung auf die Pyridingruppe führte Körner zur Annahme des Pyridinrings. In immer rascherer Aufeinanderfolge sind diesen Ringsystemen zahlreiche andere in der neueren Zeit an die Seite getreten.

Grundsätze der Lehre oder Theorie der chemischen Structur der Kohlenstoffverbindungen, Atomverkettungstheorie oder Structurtheorie. Die Constitutions- oder Structurformeln beruhen auf folgenden aus der Erfahrung abgeleiteten und durch neue Erfahrung bestätigten Grundsätzen.

1. *Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig*, wie das auch in der Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System zum Ausdruck kommt. Ein Atom Kohlenstoff vermag im Maximum vier gleichartige oder verschiedene einwertige Atome oder Atomgruppen zu binden:

CH_4	CFl_4		CCl_4
Methan	Tetrafluorkohlenstoff		Tetrachlorkohlenstoff.
CH_3Cl	CH_3NH_2	CH_2Cl_2	$CHCl_3$
Chlormethyl	Methylamin	Dichlormethan	Chloroform.

In wenigen Verbindungen, wie in Kohlenoxyd CO, den Isonitrilen oder Carbylaminen R′—N=C (A. **270**, 267) und der Knallsäure HO—N=C (A. **280**, 303) spielt das Kohlenstoffatom die Rolle eines zweiwerthigen Elementes.

2. *Die vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms sind gleichwerthig*, d. h. es lassen sich keine Verschiedenheiten derselben bei der Bildung von Verbindungen nachweisen. Ersetzt man in der einfachsten Kohlenstoffverbindung, dem Methan CH_4, eines der vier Wasserstoffatome durch dasselbe einwerthige Atom oder dieselbe einwerthige Atomgruppe, so entsteht jedes Monosubstitutionsproduct nur in einer Modification. Bei der Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten sind die vier Wasserstoffatome des Methans völlig gleichartig gebunden, folglich ist es einerlei, welches substituirt wird. Von:

CH_3Cl	CH_3OH	CH_3NH_2
Monochlormethan	Methylalkohol	Methylamin

ist nur eine Modification bekannt (vgl. S. 37).

3. *Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit sich miteinander zu verbinden.* Bei zwei Kohlenstoffatomen kann dies in dreifacher Weise geschehen:

a) Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je einer Valenzeinheit, dann hat die Atomgruppe $=C-C=$ noch sechs freie Verwandtschaften zur Verfügung.

b) Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je zwei Valenzeinheiten, dann hat die Atomgruppe $=C=C=$ noch vier freie Verwandtschaftseinheiten zur Verfügung.

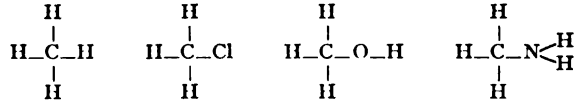
c) Zwei Kohlenstoffatome binden sich mit je drei Valenzeinheiten, dann hat die Atomgruppe $-C\equiv C-$ nur noch zwei freie Verwandtschaftseinheiten zur Verfügung.

Im ersten Fall befinden sich die beiden Kohlenstoffatome in einfacher, im zweiten Fall in doppelter, im dritten Fall in dreifacher Bindung, und man spricht von einem einfach, doppelt oder dreifach gebundenen Kohlenstoffatompaar.

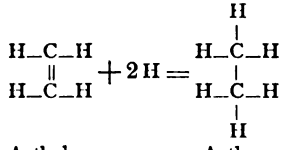
Die Kohlenstoffatome haben die Fähigkeit, sich miteinander zu verbinden, in höherem Maasse als die Atome irgend eines anderen Elementes. Es entstehen dann Kohlenstoffkerne, Kohlenstoffskelette, die entweder offene Kohlenstoffketten oder geschlossene Kohlenstoffketten, sog. Kohlenstoffringe bilden. Die Kohlenstoffkerne vermögen mit den übrig bleibenden nicht zur Kernbildung verwendeten Verwandtschaftseinheiten die Atome anderer Elemente und Atomgruppen der verschiedensten Art zu binden; auf diese Weise entstehen die zahllosen Kohlenstoffverbindungen.

Die wechselseitige Bindung der Atome versinnlicht man in den Formeln nach Couper's Vorgang häufig durch Bindestriche

und nennt gerade diese Formeln, die besonders anschaulich den Bau der Kohlenstoffverbindung wiedergeben, Structurformeln:

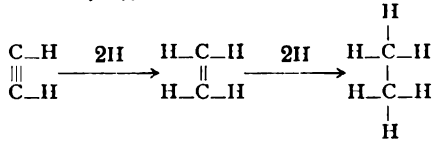


Gesättigte und ungesättigte Kohlenstoffverbindungen. Man nennt diejenigen Verbindungen, in denen nur einfach gebundene Kohlenstoffatome vorkommen »gesättigte Kohlenstoffverbindungen« oder »Grenzverbindungen«, weil ohne Zerfall der Kohlenstoffkette weitere Valenzen nicht mehr gebunden werden können. Diejenigen Verbindungen dagegen, welche doppelt oder dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, nennt man ungesättigte Verbindungen. Da zur Zusammenkettung der Kohlenstoffatome die einfache Bindung genügt, so vermag ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar noch zwei Valenzeinheiten zu binden unter Lösung der doppelten Bindung und Uebergang derselben in eine einfache Bindung, ohne dass Zerfall der Kette eintritt, z. B.:



Aethylen Aethan.

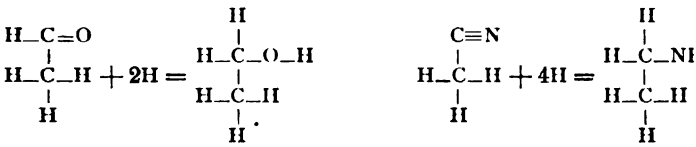
Ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar vermag vier Valenzeinheiten zu binden. Die Lösung der dreifachen Bindung kann schrittweise erfolgen, alsdann geht das dreifach gebundene Kohlenstoffatompaar zunächst in ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar über z. B.:



Die ungesättigten Verbindungen besitzen die Fähigkeit unter Lösung der doppelten und dreifachen Kohlenstoffverbindung durch Addition von zwei beziehungsweise vier einwerthigen Atomen in gesättigte Verbindungen überzugehen.

Ebenso verhalten sich viele Verbindungen, die doppelt gebundenen Kohlenstoff-Sauerstoff =C=O (Aldehyde und Ketone, s. d.) und doppelt oder dreifach gebundenen Kohlenstoff-Stickstoff =C=N_ oder _C≡N enthalten

(Imide, Oxime, Säurenitrile, s. diese). Sie sind in demselben Sinne ungesättigt und vermögen unter Lösung der doppelten, beziehungsweise dreifachen Bindung in gesättigte Verbindungen überzugehen, in denen die polyvalenten Atome nur einfach miteinander gebunden sind:



Acetaldehyd Aethylalkohol Acetonitril Aethylamin.

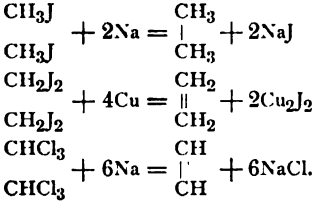
Zu diesen kommt eine zweite Klasse von ungesättigten Kohlenstoffverbindungen, in welchen ein darin vorhandenes Kohlenstoffatom als ungesättigt betrachtet werden kann (A. 298, 202). Hierher gehören z. B.

$=C=O$	$=C=N.C_2H_5$	$=C=N.OH$
Kohlenoxyd	Aethylcarbylamin und Homologe	Knallsäure.

Radicale, Reste, Gruppen. Die Annahme von Radicalen, die für sich bestehen können und in den Molecülen eine Art Sonderexistenz führen, einen Staat im Staate bilden, ist längst verlassen (vgl. indessen B. 85, 1196). Die Structurformeln sind unitäre Formeln, sie räumen keinem Atom gegenüber einem anderen Atom in demselben Molecül eine bevorzugte Stellung ein. Wir nennen Radicale Atomgruppen, besonders kohlenstoffhaltige, die bei vielen Reactionen nicht verändert werden, sich von einer Verbindung in eine andere übertragen lassen; aber auch die ein-, zwei-, drei- und mehrwerthigen Atomcomplexe, die übrig bleiben, wenn man sich aus einem gesättigten Körper Atome oder Atomgruppen beseitigt denkt. Es führt uns das Methan durch schrittweise Wegnahme von Wasserstoff zu folgenden Radicalen von verschiedener Werthigkeit:

CH_4	CH_3-	$CH_2=$	$CH\equiv$
Methan	Methyl	Methylen	Methenyl oder Methin
gesättigt	ein-	zwei-	drei-werthiges Radical.

Scheidet man derartige Radicale aus geeigneten Verbindungen z. B. aus Halogenverbindungen ab, so vereinigen sich je zwei Radicale zu einem Molecül:



Oder es findet eine Atomverschiebung statt und es entsteht ein Molecül mit derselben Kohlenstoffatomzahl, in dem die Verwandtschaftseinheiten ausgeglichen sind:

$$\begin{matrix}CHCl_2\\|\\CH_3\end{matrix} + 2Na = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + 2NaCl \text{ und nicht } \begin{matrix}CH=\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Als gleichwerthig mit dem Ausdruck »Radical« gebrauchen wir die Ausdrücke »Rest«, »Gruppe« besonders bei unorganischen Radicalen z. B.:

$-OH$ Wasserrest oder Hydroxylgruppe,
$-SH$ Schwefelwasserstoffrest oder Sulfhydrylgruppe,
$-NH_2$ Ammoniakrest oder Amidogruppe,
$=NH$ Imidogruppe,
$-NO_2$ Nitrogruppe,
$-NO$ Nitrosogruppe.

Homologe und isologe Reihen.

Auf die Erscheinung der Homologie lenkte 1842 Schiel (A. **43**, 107; **110**, 141) die Aufmerksamkeit unter Hinweis auf die Alkoholradicale, bald darauf Dumas bei den fetten Säuren. Gerhardt führte die Ausdrücke homologe und isologe Reihen ein und zeigte, welche Rolle diese Reihen bei der Classification der Kohlenstoffverbindungen spielen. Erst die Atomverkettungstheorie machte uns mit der Ursache der Homologie bekannt.

Die verschiedene Art der Verkettung der Kohlenstoffatome äussert sich am deutlichsten in den Kohlenwasserstoffen. Entzieht man dem einfachsten Kohlenwasserstoff, dem Methan CH_4, ein Atom Wasserstoff, so vermag die übrig bleibende einwerthige Gruppe CH_3 sich mit einer andern zu vereinigen zu dem Körper CH_3-CH_3 oder C_2H_6, dem Aethan oder Dimethyl. In diesem Körper kann wieder ein Wasserstoffatom durch die Gruppe CH_3 vertreten werden, wodurch der Körper $CH_3-CH_2-CH_3$, das Propan, entsteht. Deutlicher stellt sich die Structur dieser Körper in folgender ausführlicher Schreibweise dar:

H	H H	H H H
|	| |	| | |
H–C–H	H–C–C–H	H–C–C–C–H
|	| |	| | |
H	H H	H H H
CH_4	C_2H_6	C_3H_8

Durch Fortsetzung dieser gleichsam kettenartigen Verbindung der Kohlenstoffatome entsteht eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen:

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ C_4H_{10} $\quad$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ C_5H_{12} u. s. w.

Eine solche Reihe von Substanzen ähnlicher chemischer Structur und übereinstimmendem chemischen Charakter nennt

man eine homologe Reihe. Die Zusammensetzung einer homologen Reihe kann durch eine allgemeine empirische oder rationelle Reihenformel ausgedrückt werden. Die Reihenformel für die homologen Sumpfgas- oder Methankohlenwasserstoffe ist C_nH_{2n+2}. Jedes Glied einer homologen Reihe unterscheidet sich von dem nächst vorhergehenden und dem nächst folgenden um die Zusammensetzungsdifferenz von CH_2. Die Erscheinung der Homologie beruht also auf der Verkettungsfähigkeit der vierwerthigen Kohlenstoffatome.

Ueber die Configuration der Kohlenstoffketten s. C. 1900 II, 28, 664, 1256 und Bd. II Cycloparaffine.

Ausser den homologen Reihen der gesättigten oder Sumpfgaskohlenwasserstoffe gibt es noch zahlreiche andere homologe Reihen, einige der einfachsten sind die homologen Reihen der einwerthigen Alkohole, der Aldehyde und Monocarbonsäuren:

$C_nH_{2n+2}O$		$C_nH_{2n}O$		$C_2H_nO_2$	
CH_4O	Methylalkohol	CH_2O	Formaldehyd	CH_2O_2	Ameisensäure
C_2H_6O	Aethylalkohol	C_2H_4O	Acetaldehyd	$C_2H_4O_2$	Essigsäure
C_3H_8O	Propylalkohol	C_3H_6O	Propylaldehyd	$C_3H_6O_2$	Propionsäure
$C_4H_{10}O$	Butylalkohol	C_4H_8O	Butylaldehyd	$C_4H_8O_2$	Buttersäure
u. s. w.		u. s. w.		u. s. w.	

Chemisch ähnliche Kohlenstoffverbindungen, die sich durch eine andere Zusammensetzungsdifferenz als n.CH_2 von einander unterscheiden, z. B. gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden sog. isologe Reihen nach Gerhardt:

C_2H_6 . . . . . C_2H_4 . . . . . C_2H_2
C_3H_8 . . . . . C_3H_6 . . . . . C_3H_4.

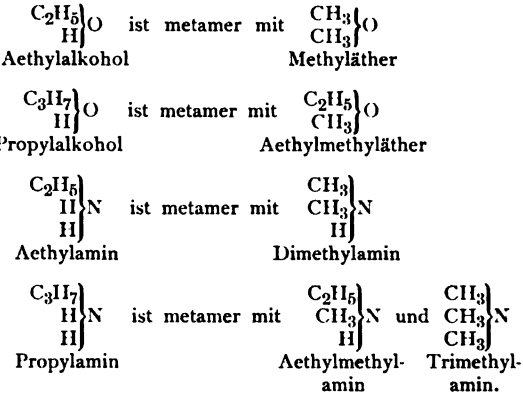
Isomerie: Polymerie; Metamerie; Ketten- oder Kernisomerie; Stellungs- oder Ortsisomerie. Während man früher der Ansicht war, dass Körper mit verschiedenen Eigenschaften auch nothwendig verschiedene Zusammensetzung haben müssten, wurden im Anfang der zwanziger Jahre die ersten Kohlenstoffverbindungen aufgefunden, welche diese Ansicht als irrig erwiesen.

1823 zeigte Liebig, dass cyansaures und knallsaures Silber gleich zusammengesetzt sind. Das Jahr 1828 brachte Wöhler's folgenreiche Entdeckung der Umwandlung von cyansaurem Ammonium in Harnstoff. 1830 stellte Berzelius fest, dass Weinsäure und Traubensäure gleich zusammengesetzt sind.

Berzelius schlug 1830 vor, Körper, die gleich zusammengesetzt sind, aber verschiedene Eigenschaften besitzen, als isomere Körper (ἰσομερής, aus gleichen Theilen zusammengesetzt) zu bezeichnen. 1831 unterschied Berzelius zwei Arten von Isomerie, nämlich Isomerie bei Körpern von verschieden grossem Moleculargewicht: »Polymerie« und Isomerie bei Körpern von gleich grossem Moleculargewicht: »Metamerie«.

In rascher Aufeinanderfolge wurden zahlreiche isomere Kohlenstoffverbindungen entdeckt, und damit gewann die Beantwortung der Frage nach der Ursache der Isomerieerscheinungen eine immer grössere Bedeutung für die Entwickelung der organischen Chemie. Der allmählich erreichte tiefere Einblick in die Structur der Kohlenstoffverbindungen hatte eine weitergehende Eintheilung der Metamerieerscheinungen zur nothwendigen Folge.

Mit dem Ausdruck Metamerie bezeichnet man diejenige Art der Isomerie, die auf der Homologie der durch verschiedene polyvalente Atome zusammengehaltenen Radicale beruht. Werden homologe Radicale durch polyvalente Elemente verknüpft, so sind die Verbindungen miteinander metamer, bei denen die Summe der in den Radicalen enthaltenen Elemente gleich ist (dabei kann H als einfachstes Radical betrachtet werden), z. B.:



Bei dieser Ableitung blieb die Constitution der Radicale aus dem Spiel, die typischen Formeln waren ausreichend zum Verständniss. Als Ursache der Homologie haben wir die Verkettungsfähigkeit der vierwerthigen Kohlenstoffatome erkannt, und auf dieselbe Ursache lassen sich andere Isomerieerscheinungen zurückführen, die nicht unter die eben als Metamerie bezeichneten Isomerieverhältnisse fallen.

Bei der Ableitung der Formeln der fünf einfachsten Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe C_nH_{2n+2} wurde aus der Methanformel CH_4 die Aethanformel $CH_3.CH_3$ entwickelt und aus dieser die Propanformel $CH_3CH_2.CH_3$. Bei dem Propan unterscheidet man das mittelständige Kohlenstoffatom von den

endständigen Kohlenstoffatomen. Das erstere ist an zwei andere Kohlenstoffatome gebunden und besitzt daher noch zwei Valenzeinheiten, welche durch zwei Wasserstoffatome gesättigt sind. Die endständigen Kohlenstoffatome der Kette sind dagegen mit je drei Wasserstoffatomen verbunden.

Anders liegt die Sache bei dem nächsten Glied der Reihe. Wir haben oben (S. 30) nur den einen Fall berücksichtigt, dass ein Wasserstoffatom einer endständigen Methylgruppe des Propans durch die CH_3-Gruppe substituirt wurde. Das führte zu der Formel $CH_3CH_2CH_2CH_3$. Allein die CH_3-Gruppe hätte auch ein Wasserstoffatom der mittelständigen CH_2-Gruppe vertreten können, was zu der Formel $\begin{matrix} CH_3{-}CH{-}CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{matrix}$ geführt haben würde. Dieser Kohlenwasserstoff hat eine verzweigte Kohlenstoffkette. Wir nennen das Butan, welches eine gerade fortlaufende Kette enthält, das normale Butan, das mit ihm isomere: Isobutan, zusammengezogen aus isomeres Butan.

Leitet man in derselben Weise aus den Formeln der beiden Butane:

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ normales Butan $CH_3CH(CH_3)_2$ Isobutan

die Formeln der der Theorie nach möglichen isomeren Pentane ab, so erhält man folgende drei Isomere, die auch thatsächlich bekannt sind:

$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$ normales Pentan

$\begin{matrix} CH_3.CH{-}CH_2.CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{matrix}$ Isopentan

$\begin{matrix} \quad\quad CH_3 \\ \quad\quad | \\ CH_3{-}C{-}CH_3 \\ \quad\quad | \\ \quad\quad CH_3 \end{matrix}$ Pseudopentan Tetramethylmethan.

Mit der Zahl der Kohlenstoffatome wächst rasch die Zahl der möglichen Isomeriefälle (B. **27**, R. 725; **33**, 2131).

Als Ursache der Isomerie erscheint bei den homologen Grenzkohlenwasserstoffen, wie in zahlreichen anderen Fällen, die verschiedene Constitution der Kohlenstoffkette. Die durch die verschiedene Bindungsweise, durch die verschiedene Structur der Kohlenstoffkerne oder der Kohlenstoffketten verursachte Isomerie nennt man Kern- oder Kettenisomerie.

Wieder eine andere Art der Isomerie tritt uns entgegen bei der Untersuchung der Substitutionsproducte der Grenzkohlenwasserstoffe. Nach dem Satz der Gleichwerthigkeit der vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms (S. 27) ist sowohl vom Methan

als vom Aethan nur ein Monochlorsubstitutionsproduct denkbar und bekannt. Dieselbe Betrachtung, die uns oben zu der Erkenntniss geführt hat, dass zwei CH_3-substituirte Propane, also zwei isomere Butane der Theorie nach möglich sind, führt uns dazu, dass auch zwei Monochlorpropane der Theorie nach denkbar sind, je nachdem das Chloratom ein Wasserstoffatom an einem der endständigen Kohlenstoffatome oder am mittelständigen Kohlenstoffatom ersetzt hat:

$CH_3\_CH_2\_CH_2Cl$	$CH_3\_CHCl\_CH_3$
Normal-Propylchlorid	Isopropylchlorid.

Denkt man sich zwei Wasserstoffatome an einem Kohlenstoffatom des Propans durch ein Sauerstoffatom ersetzt, so erhält man die Isomerie:

$CH_3\_CH_2\_CHO$	$CH_3\_CO\_CH_3$
Propylaldehyd	Aceton.

Bei den beiden bekannten Monochlorpropanen, sowie dem Propylaldehyd und Aceton ist die Ursache der Isomerie nicht in der Verschiedenheit der Constitution der Kohlenstoffkette zu suchen, sondern in der verschiedenen Stellung der Chloratome beziehungsweise Sauerstoffatome an derselben Kohlenstoffkette. Die Isomerie, welche durch die verschiedene Stellung substituirender Elemente an derselben Kohlenstoffkette verursacht wird, nennt man Stellungs- oder Ortsisomerie.

Die innige Verwandtschaft der beiden Arten von Isomerie geht zur Genüge aus der Ableitung der Begriffe von Kern- oder Kettenisomerie und Stellungs- oder Ortsisomerie hervor.

Neuere Gestaltungen der Structurtheorie.

Die Atomverkettungstheorie eröffnete uns nicht nur einen Einblick in die Ursachen zahlreicher Isomerieerscheinungen, sondern sie liess uns auch noch nicht bekannte voraussehen und begrenzte ihre Zahl in einer ganz bestimmten Weise. In der That wurden in vielen Fällen die von der Theorie angezeigten isomeren Modificationen später aufgefunden. Nur bei manchen, anfangs wenig zahlreichen Isomerien blieben die aus den synthetischen und analytischen Reactionen abgeleiteten Structurformeln ungenügend, insofern als verschiedene Verbindungen bekannt wurden, denen dieselbe Structurformel beizulegen war. Die grösste Aehnlichkeit in den für die Structur beweisenden Reactionen war verbunden mit völliger Verschiedenheit vor allem

der physikalischen Eigenschaften der hierher gehörigen Kohlenstoffverbindungen. Man war zunächst geneigt, solche Verbindungen als physikalisch Isomere zu bezeichnen, indem man sie durch Annahme verschieden grosser Complexe chemisch gleichartiger Molecüle deutete. Einige besonders gut untersuchte Gruppen derartiger Isomerien sind die folgenden:

1. Die *vier symmetrischen Dioxybernsteinsäuren:* $\begin{matrix}\mathrm{HOHC.CO_2H}\\ |\\ \mathrm{HOHC.CO_2H}\end{matrix}$, die gewöhnliche oder Rechts-Weinsäure und die Traubensäure, deren Isomerie bereits 1830 Berzelius feststellte (S. 31), denen später durch Pasteur's klassische Untersuchungen die sog. Linksweinsäure und die inactive oder Mesoweinsäure zur Seite trat.

2. Die *beiden symmetrischen Aethylendicarbonsäuren:* $\begin{matrix}\mathrm{CH.CO_2H}\\ \|\\ \mathrm{CH.CO_2H}\end{matrix}$, die Fumarsäure und die Maleïnsäure.

3. Die drei *α-Oxypropionsäuren* $\mathrm{CH_3.CH(OH).CO_2H}$, die inactive Gährungsmilchsäure und die Fleischmilchsäure, zu denen neuerdings die Linksmilchsäure sich gesellte; u. a. m.

Unter diesen Verbindungen befinden sich Substanzen, welche verflüssigt, also geschmolzen oder in Lösung, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts abzulenken vermögen. Die Richtung der Ablenkung wird durch den Zusatz »Rechts« oder »Links« zu dem Namen der betreffenden Substanzen gekennzeichnet. Derartige Kohlenstoffverbindungen nennt man »optisch active« Substanzen (S. 67) im Gegensatz zu zahllosen anderen Kohlenstoffverbindungen, welche verflüssigt auf die Ebene des polarisirten Lichtes ohne Einfluss sind, den »optisch inactiven« oder »inactiven« Kohlenstoffverbindungen.

Eine unmittelbare Synthese optisch activer Kohlenstoffverbindungen ist bis jetzt nicht gelungen, wohl aber hat man optisch inactive Kohlenstoffverbindungen synthetisch darstellen gelernt, die sich nach den von Pasteur ermittelten Methoden in ihre Componenten von gleich grossem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen lassen. Bei der Spaltung des traubensauren Natrium-Ammoniumsalzes in die entsprechenden, verschieden löslichen Natrium-Ammoniumsalze der Rechts- und Linksweinsäure entdeckte Pasteur, dass die Krystallformen dieser Salze Hemiëdrie zeigen, sich wie Gegenstand und Spiegelbild zu einander verhalten, und dass gleich lange Schichten gleich starker Lösungen des rechts- und linksweinsauren Natrium-Ammoniums bei gleich hoher Temperatur die Ebene des

polarisirten Lichtes in entgegengesetzter Richtung um gleich viel ablenken.

1860 äusserte sich Pasteur folgendermassen über die Ursache dieser Erscheinungen, über die Molecular-Asymmetrie: »Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechtsgedrehten Spirale gruppirt, oder stehen sie an den Ecken eines unregelmässigen Tetraëders, oder sind sie nach einer anderen asymmetrischen Anordnung vertheilt? Wir wissen es nicht. Aber zweifellos haben wir es mit einer asymmetrischen Anordnung zu thun, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können. Nicht weniger sicher ist es, dass sich die Atome der Linkssäure in entgegengesetzter Anordnung befinden.« 1873 knüpfte J. Wislicenus an den Nachweis der Structurgleichheit von optisch inactiver Gährungsmilchsäure und optisch activer Fleischmilchsäure die Bemerkung: »Die Thatsachen zwingen dazu, die Verschiedenheit isomerer Molecüle gleicher Structurformel durch verschiedene Lagerung der Atome im Raum zu erklären.« Auf die Frage, wie man sich die räumliche Configuration der Molecüle der Kohlenstoffverbindungen vorzustellen habe, gaben fast gleichzeitig und unabhängig von einander van 't Hoff und Le Bel 1874 eine im Wesentlichen übereinstimmende Antwort (B. **26**, R. 36) durch Einführung der Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom. Diese Hypothese bildet die Grundlage der Raumchemie oder Stereochemie des Kohlenstoffs.

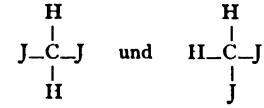
Die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom[1]) ist zunächst dazu bestimmt die optische Activität und die Isomerie der optisch activen Kohlenstoffverbindungen zu erklären.

Während die Atomverkettungstheorie von Vorstellungen über die räumliche Anordnung der miteinander zu einem Molecül verbundenen Atome absieht, weisen bei der Untersuchung einfacher Kohlenstoffverbindungen gemachte Erfahrungen darauf hin, dass bestimmte räumliche Lagerungsverhältnisse sich mit bekannten Thatsachen nicht vereinigen lassen. Nimmt man an, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene und in aufeinander senkrechten Richtungen wirken, so lassen sich für die Abkömmlinge des Methans folgende Isomeriemöglichkeiten voraussehen:

keine Isomere von CH_3R^1 und $CH(R^1)_3$
zwei Isomere von $CH_2(R^1)_2$, $CH_2R^1R^2$, $CHR^2(R^1)_2$
drei Isomere von $CHR^1R^2R^3$.

Es sollte also z. B. das Methylenjodid in zwei isomeren Modificationen vorkommen können:

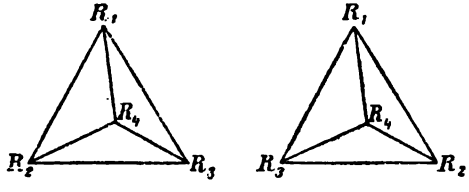
[1]) Pasteur: Recherches sur la dissymétrie moléculaires des produits organiques naturels. Leçons de chemie professées en 1860. Paris 1861. Vgl. Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften, Nr. 28: Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen, von Pasteur. Uebersetzt und herausgegeben von M. und A. Ladenburg. — J. H. van 't Hoff: Dix années dans l'histoire d'une théorie, 1887. — K. Auwers: Die Entwicklung der Stereochemie. Heidelberg 1890. — A. Hantzsch: Grundriss der Stereochemie. Breslau 1893. — C. A. Bischoff: Handbuch der Stereochemie 1893.



Allein von keinem einfachen Disubstitutionsproduct des Methans sind zwei Isomere aufgefunden worden, folglich ist es sehr unwahrscheinlich, dass die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms in einer Ebene und in aufeinander senkrechten Richtungen wirken. Die Kekulé'schen Kohlenstoffatommodelle veranschaulichen das Kohlenstoffatom durch eine schwarze Kugel, die Vierwerthigkeit durch vier gleich lange, fest mit der Kugel verbundene Stifte (von Baeyer Axen genannt), die weder senkrecht aufeinander stehen noch in einer Ebene liegen, sondern so angeordnet sind, dass die durch ihre Endpunkte gelegten Ebenen ein reguläres Tetraëder umgrenzen (Z. f. Ch. (1867) N. F. 3, 216). Von dem bekannten Kekulé'schen Kohlenstoffatommodell gehen gewissermassen van 't Hoff's Betrachtungen aus, deren Grundzüge im Nachfolgenden entwickelt werden sollen.

Unter der Annahme, dass die Affinitäten eines Kohlenstoffatoms nach den Ecken eines regulären Tetraëders gerichtet sind, in dessen Mitte sich das Kohlenstoffatom befindet, sind in Uebereinstimmung mit der Erfahrung von $CH_2(R^1)_2$, $CH_2R^1R^2$, $CHR^2(R^1)_2$ keine Isomerien denkbar; dagegen lässt der Fall $CHR^1R^2R^3$ oder allgemeiner $CR^1R^2R^3R^4$ eine Isomerieerscheinung eigenartiger Natur voraussehen. Ein solches Kohlenstoffatom, welches mit vier verschiedenen einwerthigen Atomen oder Atomgruppen verbunden ist, nennt van 't Hoff ein *asymmetrisches Kohlenstoffatom* und schlägt vor es durch ein cursives *C* zu bezeichnen, das man häufig noch mit einem Sternchen versieht.

Enthält eine Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, so ist sie in zwei isomeren Modificationen denkbar, von denen die eine das Spiegelbild der anderen darstellt:



Ein Verständniss für diese räumlichen Lagerungsverhältnisse lässt sich weit bequemer mit Hilfe der Atommodelle Kekulé's, van 't Hoff's und anderer

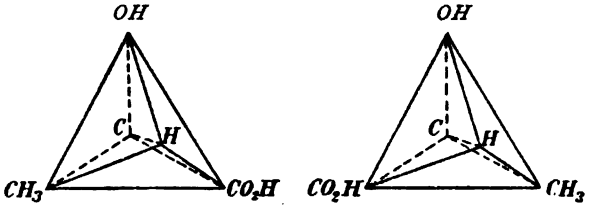
gewinnen, als durch die Projectionen dieser Modelle auf die Ebene des Papiers. van 't Hoff führte Tetraëdermodelle ein, deren Ecken verschieden gefärbt sind, um die verschiedenen Atome oder Radicale zu versinnlichen. Gegenüber den Kekulé'schen Modellen haben die van 't Hoff'schen Modelle den Nachtheil, dass das Kohlenstoffatom selbst aus dem Modell verschwunden ist; man hat es sich im Innern des Tetraëders zu denken, und in den Projectionen dieser Modelle (s. o.) sind die Radicale durch Striche miteinander verbunden, ohne dass diese Striche eine chemische Bindung veranschaulichen sollen.

In dem linken Tetraëder ist die Reihenfolge $R^1R^2R^3$ entgegengesetzt dem Lauf des Zeigers einer Uhr, in dem rechten Tetraëder im Sinne der Bewegung des Zeigers einer Uhr. Die beiden Figuren lassen sich durch Drehung ebensowenig in dieselbe Lage, also zur Deckung bringen, wie die linke und die rechte Hand, wie Bild und Spiegelbild.

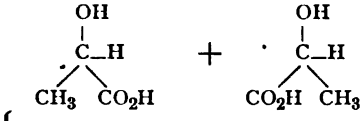
Die Isomerie optisch activer Kohlenstoffverbindungen.

van 't Hoff und Le Bel sehen die Ursache der optischen Activität in dem Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischen Kohlenstoffatome in dem Molecül jeder optisch activen Kohlenstoffverbindung. Es ist klar, dass zwei Molecüle, die sich nur von einander durch die verschiedene Reihenfolge derselben mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen unterscheiden, die also structurchemisch identisch sind, sich in ihren chemischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlich sein müssen. Dagegen werden diejenigen physikalischen Eigenschaften, auf welche die entgegengesetzte Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atome oder Atomgruppen einen Einfluss ausübt, wie die Fähigkeit die Ebene des polarisirten Lichtes abzulenken, zwar dem Werthe nach gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sein müssen. Durch die Vereinigung zweier structuridentischer Molecüle von gleichem aber entgegengesetztem Drehungsvermögen entsteht ein Molecül einer optisch inactiven polymeren Verbindung.

Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom. Als Beispiel für eine Verbindung, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sei die α-Oxypropionsäure $CH_3{-}{}^*CHOH.CO_2H$ angeführt. Die α-Oxypropionsäure vermag in zwei optisch activen structuridentischen, aber physikalisch isomeren und in einer optisch inactiven structuridentischen polymeren Modification aufzutreten:



Rechtsmilchsäure (Fleischmilchsäure) Linksmilchsäure



{(+) R-Milchsäure (—) L-Milchsäure} = Gährungsmilchsäure inactive Milchsäure.

Ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten z. B. noch die folgenden Kohlenstoffverbindungen:

Leucin	$C_4H_9{\cdot}CHNH_2CO_2H$
Aepfelsäure	$CO_2H.CH_2{\cdot}CHOHCO_2H$
Asparagin	$CONH_2CH_2{\cdot}CHNH_2.CO_2H$
Mandelsäure	$C_6H_5{\cdot}CHOH.CO_2H$
Coniin	$CH_2<\begin{matrix}CH_2—{\cdot}CH\\CH_2—CH_2\end{matrix}>NH$ — $CH_2CH_2CH_3$

Von sämmtlichen aufgeführten Kohlenstoffverbindungen sind je zwei optisch active Modificationen und eine optisch inactive Modification bekannt.

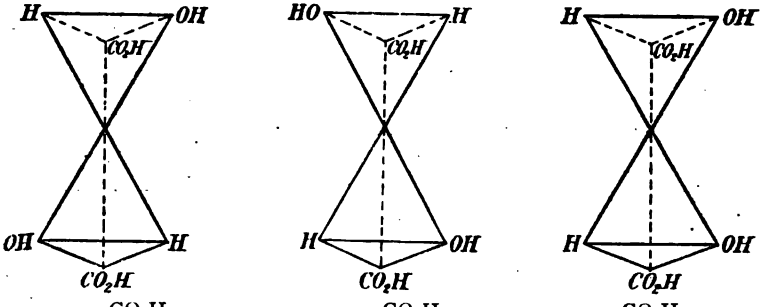
Verbindungen mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen. Sind zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molecül vorhanden, so gestalten sich die Verhältnisse noch verwickelter. Der einfachste Fall ist alsdann der, dass mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen die gleichen Gruppen verbunden sind, also die eine Hälfte des Molecüls structurchemisch genau so gebaut ist wie die andere Hälfte. Hierher gehören vor allem die vier isomeren Dioxybernsteinsäuren. Diese Gruppe der sog. Weinsäuren ist für die Entwicklung der Chemie der optisch activen Kohlenstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. In chemischer, optischer und krystallographischer Beziehung zuerst und am sorgfältigsten untersucht, dienten sie Pasteur zur Ausbildung von Methoden, die spaltbaren optisch inactiven Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten zu zerlegen (S. 70). Erhöht wurde ihre Wichtigkeit noch dadurch, dass es gelang, sie in nächste genetische Beziehung zu der Fumar- und Maleïnsäure zu setzen,

zwei isomeren Verbindungen, denen wir im nächsten Abschnitt begegnen werden (S. 43).

Enthält eine Kohlenstoffverbindung zwei asymmetrische, mit gleichen Gruppen verbundene Kohlenstoffatome, so kommt zu den drei isomeren Modificationen, die eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom, wie die α-Oxypropionsäure, zu bilden vermag, eine vierte Möglichkeit. Zeigen nämlich die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, so entsteht eine durch intramolecularen Ausgleich inactive Verbindung: die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Wirkung auf das polarisirte Licht wird aufgehoben durch eine gleichgrosse, aber entgegengesetzt gerichtete Wirkung, die das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom ausübt.

Für das Auftreten von vier isomeren symmetrischen Dioxybernsteinsäuren gibt die Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die erste und zur Zeit einzige befriedigende Erklärung.

Die vier symmetrischen Dioxybernsteinsäuren können demnach durch die folgenden Formeln dargestellt werden:



1. Rechtsweinsäure 2. Linksweinsäure 3. inact. od. Mesoweinsäure.

Rechtsweinsäure + Linksweinsäure = 4. Traubensäure.

Die Isomeriemöglichkeiten von Kohlenstoffverbindungen mit mehr als zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, wie sie sich

unter den mehrsäurigen Alkoholen, den diesen entsprechenden Aldehyd- und Ketonalkoholen — den einfachsten Zuckerarten — und deren Oxydationsproducten finden, sollen später bei den betreffenden Körpergruppen erörtert werden.

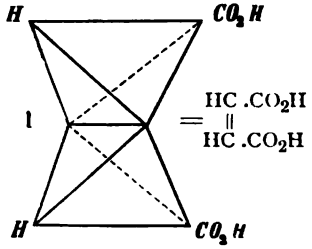
Geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten *(Alloisomerie).* Zwei einfach miteinander gebundene Kohlenstoffatome, deren nicht zur gegenseitigen Bindung verbrauchte Valenzen andere Atome oder Atomgruppen festhalten, hat man sich um ihre Verbindungsaxe unabhängig von einander drehbar vorzustellen. Nach der Annahme von J. Wislicenus üben indessen die mit den zwei Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Atomgruppen wechselseitig einen »richtenden« Einfluss aufeinander aus, bis durch Drehung um die gemeinsame Axe das ganze System in die »*begünstigte Configuration*« oder die »*bevorzugte Lagerung*« übergegangen ist. Aus diesen Annahmen folgt, dass bei Aethanderivaten ohne asymmetrische Kohlenstoffatome structuridentische Isomere nicht auftreten können. Bedient man sich zur Veranschaulichung zweier durch einfache Kohlenstoffbindung vereinigter Systeme der van 't Hoff'schen Tetraëdermodelle, so berühren sich bei einfacher Kohlenstoffbindung die beiden um eine gemeinsame Axe unabhängig von einander drehbaren Systeme in je einer Tetraëderecke (siehe oben die Projectionsformeln der Weinsäuren).

Anders ist es bei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen. Durch die doppelte Bindung wird nach van 't Hoff die freie Drehbarkeit der beiden Systeme gehemmt, und es sind Raumisomerien möglich. Die Herstellung der doppelten Kohlenstoffbindung veranschaulichen die Tetraëdermodelle so, dass sich zwei Tetraëder mit je zwei Ecken, also je einer Kante zusammenlagern. Die häufig genug sehr ansehnlichen Unterschiede im chemischen Verhalten der hierher gerechneten Isomerien werden durch die grössere oder kleinere räumliche Entfernung der das chemische Verhalten bedingenden Atomgruppen erklärt.

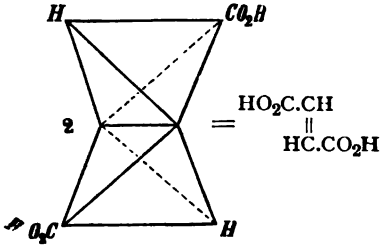
Verbindungen von den allgemeinen Formeln abC=Cab oder abC=Cac sind in zwei isomeren Modificationen denkbar, entweder sind die gleichnamigen Gruppen nach derselben Seite — nach J. Wislicenus »*plansymmetrische Configuration*« — oder sie sind nach entgegengesetzten Seiten gerichtet — nach J. Wislicenus *centrisch-* oder *axialsymmetrische Configuration.* Baeyer schlägt für diese Form der Asymmetrie den Ausdruck »*relative Asymmetrie*« vor im Gegensatz zu der Form der

Asymmetrie, welche die Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zeigen, die er »*absolute Asymmetrie*« nennt.

Den wichtigsten hierher gerechneten Isomeriefall zeigt die structursymmetrische Aethylendicarbonsäure, von der zwei isomere Modificationen: die *Fumarsäure* und die *Maleïnsäure* bekannt und sorgfältig untersucht sind. Der Maleïnsäure, die leicht ein Anhydrid bildet, schreibt man deshalb die plansymmetrische Configuration, der Fumarsäure, die kein ihr entsprechendes Anhydrid zu bilden vermag, die centrisch- oder axialsymmetrische Configuration zu, in der die Carboxylgruppen so weit als möglich von einander entfernt sind. In Projektionsformeln und in Structurformeln, denen man alsdann eine räumliche Bedeutung unterlegt, drückt man die Configuration der beiden Säuren folgendermassen aus:



Maleïnsäure
plansymmetrische Configuration



Fumarsäure
centrisch- oder axialsymmetrische Configuration.

In dieselbe Klasse von Isomerieerscheinungen rechnet man die Isomerie der Mesaconsäure und Citraconsäure $(CH_3)(CO_2H)C{=}CH(CO_2H)$, von denen die erstere der Fumarsäure, die letztere der Maleïnsäure entspricht. Ferner:

die Crotonsäure und die Isocrotonsäure .	$CH_3CH{:}CHCO_2H$
die Angelicasäure und die Tiglinsäure .	$CH_3.CH{:}C(CH_3)CO_2H$
die Oelsäure und die Elaïdinsäure . . .	$C_8H_{17}.CH{:}CH.C_7H_{14}.CO_2H$
die Erucasäure und die Brassidinsäure .	$C_8H_{17}CH{:}CH.C_{11}H_{22}.CO_2H$
die beiden α-Chlorcrotonsäuren	$CH_3.CH{:}CCl.CO_2H$
die beiden β-Chlorcrotonsäuren	$CH_3.CCl{:}CH.CO_2H$
die beiden Tolandichloride	$C_6H_5CCl{:}CClC_6H_5$
die beiden Tolandibromide	$C_6H_5CBr{:}CBrC_6H_5$
die beiden o-Dinitrostilbene	$NO_2[2]C_6H_4[1]CH{:}CH[1]C_6H_4[2]NO_2$
die Zimmtsäure und die Allozimmtsäure .	$C_6H_5.CH{:}CHCO_2H$
die beiden α-Bromzimmtsäuren	$C_6H_5.CH{:}CBrCO_2H$
die beiden β-Bromzimmtsäuren	$C_6H_5.CBr{:}CHCO_2H$
die beiden Cumarsäuren	$HO[2]C_6H_4[1]CH{:}CH.CO_2H$ u. a. m.

Für diese Klasse von Isomerieerscheinungen hat Michael, ohne damit eine Annahme über die Ursache derselben zu verbinden, den Namen Alloisomerie in Vorschlag gebracht. Die durch Hitze in eine beständigere Modification übergehende isomere Verbindung bezeichnet Michael so, dass er »Allo« dem Namen der beständigeren Verbindung zusetzt: Fumarsäure ist Allomaleïnsäure (B. 19, 1384).

Die Fumarsäure und die Maleïnsäure wurden an die Spitze dieser Klasse von Isomerieerscheinungen gestellt, nicht nur weil sie am eingehendsten untersucht sind, sondern vor allem weil zu diesen Säuren die beiden optisch inactiven Dioxybernsteinsäuren in innigen genetischen Beziehungen stehen, worauf oben bereits hingewiesen wurde (S. 39). Kekulé und Anschütz zeigten, dass durch Oxydation mit Kaliumpermanganat

die Fumarsäure in Traubensäure
die Maleïnsäure in Mesoweinsäure

umgewandelt werden kann. Diese Umwandlungsreactionen stehen mit der van 't Hoff-Le Bel'schen Auffasung der vier Säuren in der besten Uebereinstimmung, man hätte sie auf Grund derselben voraussagen können. Eingehender müssen diese Verhältnisse bei der Besprechung der vier Säuren dargelegt werden. Bei der Maleïnsäure und den alkylsubstituirten Maleïnsäuren wird ferner erörtert werden müssen, ob nicht vielleicht — bedingt durch die Configuration — der Maleïnsäure und ihren Homologen eine von der der Fumarsäure abweichende Structur zuzuschreiben ist. Ebenso liegen die Verhältnisse bei den Cumarsäuren (Bd. II).

In naher Beziehung zu der Stereoisomerie der Aethylenderivate steht nach Baeyer die Isomerie gesättigter iso- oder carbocyclischer Verbindungen, wie bei den Hexahydroterephtalsäuren (Bd. II) erörtert werden wird. Die einfache ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome hat in stereochemischer Hinsicht nach Baeyer dieselbe Bedeutung wie in offenen Ketten die doppelte Bindung. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint die Stereoisomerie bei den Kohlenstoffverbindungen mit doppelter Bindung nur als ein Specialfall der Isomerie bei einfacher ringförmiger Bindung. Baumann dehnte diese Auffassung auf gesättigte heterocyclische Verbindungen, auf die polymeren Thioaldehyde aus (s. diese). Baeyer schlug vor für alle geometrisch isomeren Körper ein gemeinschaftliches Zeichen einzuführen und zwar das grosse griechische Gamma Γ. »Durch einen beigefügten Index kann man dann sehr leicht die Art der Isomerie ausdrücken. Bei Verbindungen, welche absolut asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, empfiehlt es sich, die Zeichen + — anzuwenden; so sind Ausdrücke wie:

$$\left.\begin{array}{r} \text{Rechts-Weinsäure} = \Gamma + + \\ \text{Links-Weinsäure} = \Gamma - - \\ \text{Mesoweinsäure} = \Gamma + - \end{array}\right\} \text{Weinsäure}$$

ohne weiteres verständlich.« Für relative Asymmetrie bei ungesättigten Ver-

bindungen und gesättigten Ringen schlägt Baeyer die Bezeichnung »cis« und »trans« vor: Maleïnsäure = Γcis, cis oder abgekürzt Γcis Aethylendicarbonsäure, Fumarsäure = Γcis, trans Aethylendicarbonsäure.

Auf die räumliche Lagerung der Atome hat man die besonders leichte Entstehung iso- oder carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen zurückgeführt, wenn sich fünf oder sechs Atome an der Ringschliessung betheiligen können. Derartige stereochemische Betrachtungen werden in der Einleitung zu den iso- oder carbocyclischen Verbindungen, sowie in der Einleitung zu den heterocyclischen Verbindungen berücksichtigt, ferner bei der Besprechung der cyclischen Carbonsäureester oder Lactone, der cyclischen Säureamide oder Lactame, der Anhydride der zweibasischen Säuren u. s. w.

Hypothesen über mehrfache Kohlenstoffbindung.

Bei der Bedeutung der mehrfachen Kohlenstoffbindung für die stereochemischen Betrachtungen hat es an Versuchen, sich von dem Wesen der mehrfachen Kohlenstoffbindung eine Vorstellung zu verschaffen, nicht gefehlt. Alle dahin zielenden Versuche zeigen, wie schwer sich Aeusserungen einer uns noch so geheimnissvollen Kraft, wie es die chemische Verwandtschaftskraft oder Affinität ist, auf mechanischer Grundlage bis jetzt verstehen lassen. So berechtigt und nothwendig sich daher bei dem jetzigen Stand der Wissenschaft die Einführung von Hypothesen über die Mechanik der mehrfachen Bindung erweist, so widersprechen sich doch die bis jetzt geäusserten Ansichten in wesentlichen Punkten, ohne dass eine derselben sich allgemeine Geltung zu verschaffen vermochte, vgl. Baeyer B. **18**, 2277; **23**, 1274; Wunderlich, Configuration organischer Molecüle, Leipzig (1886); Loosen B. **20**, 3306; Wislicenus B. **21**, 581; V. Meyer B. **21**, 265 Anm.; **23**, 581, 618; V. Meyer und Riecke B. **21**, 946; Auwers, Entwicklung der Stereochemie (Heidelberg 1890), S. 22—35; Naumann B. **23**, 477; Brühl A. **211**, 162, 371; Deslisle A. **269**, 97; Skraup Wien. Monatsh. **12**, 146. J. Thiele A. **306**, 87; **319**, 129; Erlenmeyer jun. **316**, 43; J. pr. Ch. [2] **62**, 145; Vorlaender A. **320**, 66.

Stereochemie des Zinns s. C. 1900 II, 34.

Stereochemie des Schwefels s. C. 1900 I, 537; II, 623.

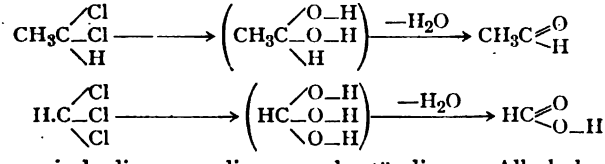
Stereochemie des Stickstoffs. Isomerieerscheinungen stickstoffhaltiger Verbindungen von gleicher chemischer Structur, bei denen keine der in dem vorhergehenden Abschnitt entwickelten, auf Kohlenstoffbindung zurückführbaren Erscheinungen die Ursache sein konnten, veranlassten die Ueber-

tragung der stereochemischen Betrachtungen auf den Stickstoff. Der *absoluten Kohlenstoffasymmetrie* würde das Auftreten von *absoluter Stickstoffasymmetrie* entsprechen, wie es nach Le Bel's Ansicht bei der von ihm durch Pilzvegetation erhaltenen unbeständigen, optisch activen Modification des Methyl-aethyl-propyl-isobutyl-ammonium-chlorid (C. r. **112**, 724) stattfinden soll. Vgl. B. **32**, 560, 722, 988, 1409, 3508; **33**, 1003; C. 1900 II, 77; C. 1900 I, 26, 179; 1901 II, 206, 409.

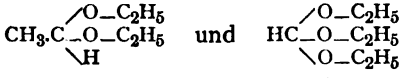
Der relativen Asymmetrie, wie sie doppelt gebundene Kohlenstoffatome zu verursachen vermögen, entsprechen nach Hantzsch und Werner die Isomerieerscheinungen der Oxime und nach Werner Isomerieerscheinungen bei Hydroxamsäuren.

Intramoleculare Atomverschiebungen.

Zahlreiche Erfahrungen haben gezeigt, dass gewisse Bindungsverhältnisse, welche die Valenztheorie als möglich erscheinen lässt, in der That nicht oder nur unter ganz bestimmten Bedingungen einzutreten vermögen. Bei Reactionen, nach denen z. B. zwei oder drei Hydroxylgruppen mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sein sollten, tritt fast stets eine Abspaltung von Wasser ein, und Sauerstoff bindet sich doppelt an Kohlenstoff, z. B.:

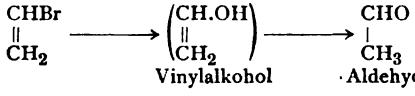


Dagegen sind die von diesen unbeständigen »Alkoholen« sich ableitenden Aether beständig:

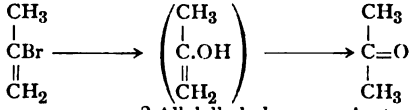


In anderen Fällen findet eine freiwillige Abspaltung von Halogenwasserstoff, Wasser oder Ammoniak statt, und es bildet sich eine ungesättigte Verbindung, oder ein Anhydrid einer zweibasischen Säure, oder ein cyclischer Ester (ein *Lacton*), oder ein cyclisches Amid (ein *Lactam*). Bei den genannten Reactionen bilden sich stets aus einem Molecül, in dem Atomgruppen in labilen Bindungsverhältnissen vorkommen, zwei Molecüle: neben dem einer organischen eines einer einfachen anorganischen Verbindung. Allein dieser Verlauf ist keineswegs der einzig mögliche, sondern sehr häufig verwandeln sich, wie man sich auszudrücken pflegt, durch *intramoleculare Atomverschiebung* labile Atomgruppirungen im Momente der Entstehung in stabile Atomgruppirungen, ohne dass dabei die Moleculargrösse sich ändert. Besonders

häufig wandert ein Wasserstoffatom, aber auch andere Gruppen: *Alkyl-* und *Phenyl*gruppen. Die Zahl dieser Erscheinungen ist bereits eine ausserordentlich grosse. Hier mögen nur einige Beispiele angeführt sein. Eine freie Hydroxylgruppe an einem doppelt mit seinem Nachbarkohlenstoffatom verbundenen Kohlenstoffatom lagert sich meist (vgl. Oxymethylenketone und Oxydiketone) um. Unter intramolecularer Atomverschiebung wandert der Hydroxylwasserstoff zum Nachbarkohlenstoffatom und der Hydroxylsauerstoff bindet sich doppelt mit Kohlenstoff. (Erlenmeyer'sche Regel, B. **13**, 309; **25**, 1781.)



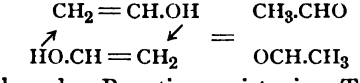
Vinylalkohol Aldehyd



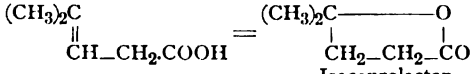
β-Allylalkohol Aceton

Dagegen sind die von dem Vinylalkohol (s. d.) oder Vinol (nach Claisen's Vorschlag) und seinen Homologen sich ableitenden Aether beständig: $CH_2{=}CHO.C_2H_5$ und $CH_2{=}C(OC_2H_5){-}CH_3$ sind bekannt.

Man kann sich auch vorstellen, dass eine derartige Umlagerung dadurch zu Stande kommt, dass sich zwei labile, gleichartige Molecüle miteinander umsetzen und so zwei gleichartige, stabile entstehen:



Bei mancher der Reactionen ist eine Temperaturerhöhung nothwendig, damit sie eintreten. Beide Verbindungen sind existenzfähig. Ungesättigte Säuren gehen in Lactone über. Die intramoleculare Atomverschiebung erfolgt zu Gunsten der Bildung eines beständigen Ringes:

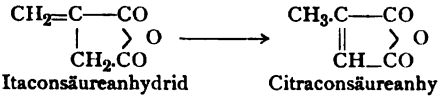


Isocaprolacton.

Bei anderen ungesättigten Verbindungen sehen wir, dass die unsymmetrische sich in eine symmetrischer gebaute umwandelt unter Verschiebung der doppelten Kohlenstoffbindung:

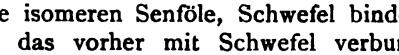
$CH_2{:}CH.CH_2J \xrightarrow{KCN} CH_2{:}CH.CH_2.CN \rightarrow CH_3.CH{:}CH.CN \rightarrow CH_3.CH{:}CH.CO_2H$

Allyljodid Nitril der Crotonsäure Crotonsäure



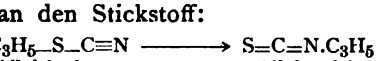
Itaconsäureanhydrid Citraconsäureanhydrid.

Durch Erhitzen verwandeln sich die Ester der Rhodanwasserstoffsäure in die isomeren Senföle, Schwefel bindet sich doppelt an Kohlenstoff, das vorher mit Schwefel verbundene Alkoholradical wandert an den Stickstoff:



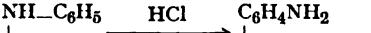
Allylrhodanat Allylsenföl.

Isonitrile oder Carbylamine verwandeln sich durch Erhitzen in Nitrile, das vorher mit Stickstoff verbundene Alkoholradical wandert an den Kohlenstoff:

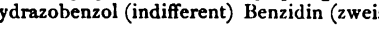


Phenylcarbylamin (Bd. II) Benzonitril (Bd. II).

Andere intramoleculare Atomverschiebungen finden nur statt unter dem Einfluss einer energischen Säure oder einer starken Base. Indifferente Körper gehen in basische beziehungsweise saure Verbindungen über:



Hydrazobenzol (indifferent) Benzidin (zweisäurige Base)

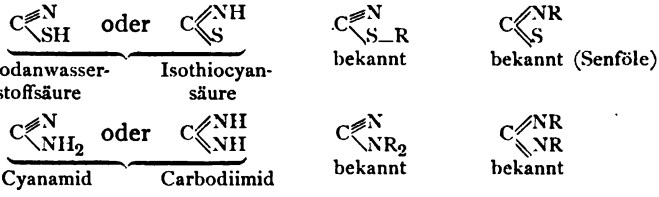


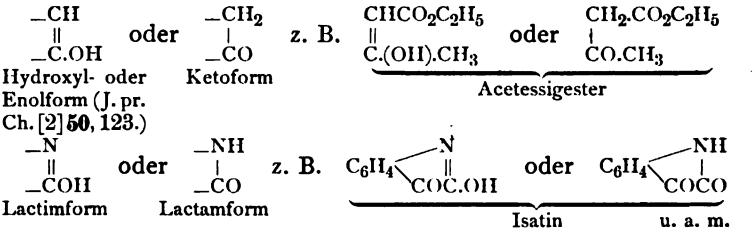
Benzil (indifferent) Benzilsäure (starke Säure).

Umlagerung aromatischer Verbindungen vgl. ferner Bd. II: Diazobenzolsäure, Phenylhydroxylamin, Diazoamidoverbindungen u. a.

Pseudoformen, Pseudomerie (Tautomerie, Phasotropie, Desmotropie, Merotropie). Meist waren es bei diesen intramolecularen Atomverschiebungen Wasserstoffatome, die wanderten, aber auch Alkoholradicale (siehe Senföle) und Phenylgruppen (siehe Benzilsäure) sind dazu im Stande. Allmählich lernte man auf diese Weise zahlreiche Atomgruppirungen als labile, andere als stabile kennen. Allein bei einer ganzen Anzahl von Kohlenstoffverbindungen hat sich herausgestellt, dass sie scheinbar im Sinne zweier verschiedener Reactionsformeln reagiren. Oder anders ausgedrückt, da unsere Constitutionsformeln aus dem chemischen Verhalten abgeleitet werden: es gibt Verbindungen, denen man zwei oder unter Umständen noch mehr Constitutionsformeln beilegen müsste. Baeyer (B. 16, 2188) erklärt diese Erscheinung so, dass sich die beständigen Verbindungen unter dem Einfluss von Wärme oder

Reagentien in labile Modificationen umwandeln. »Diese Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, in freiem Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben Stabilität hervorruft« (vgl. auch A. W. Hofmann, B. **19**, 2084). Hierher gehören:





Baeyer schlägt vor, die labilen Modificationen durch das Wort »*pseudo*« zu kennzeichnen. In diesem Lehrbuch wird für die Folge die Erscheinung, dass ein und dieselbe Kohlenstoffverbindung im Sinne verschiedener Structurformeln reagirt, »Pseudomerie« und die labile Form einer Verbindung die »Pseudoform« genannt werden. In einzelnen Fällen sind beide Formen bekannt geworden s. w. u.

Es ist bemerkenswerth, dass die meisten »pseudomeren« Verbindungen saure, d. h. Salze bildende Substanzen sind. Aus den Salzen gehen durch Behandlung mit Alkyl- oder Acylhaloïden die beiden Classen isomerer Derivate hervor. H. Goldschmidt (B. **28**, 253) führt die Erscheinung auf das Auftreten freier Jonen zurück. Zur Entscheidung von Fragen der Pseudomerie eignen sich daher nach ihm nur solche Reactionen, bei denen eine electrolytische Dissociation ausgeschlossen ist. Michael (J. pr. Ch. **37**, 473) ist der sehr beachtenswerthen Ansicht, dass bei den Umsetzungen der betreffenden Salze mit den organischen Haloïden je nach den Bedingungen zwei voneinander unabhängige Vorgänge stattfinden: einerseits ein einfacher Austausch, wobei das organische Radical an die Stelle des Metalls tritt, andrerseits eine vorausgehende Addition des Radicalhaloïds mit nachfolgender Abspaltung von Halogenmetall. Im letzteren Falle wird das organische Radical eine andere Stelle als vordem das Metallatom einnehmen. (Näheres hierüber vgl. bei Acetessigester und bei Malonsäureester.) Michael's Ansicht ist in neuerer Zeit namentlich von Nef vertheidigt worden.

Dagegen nimmt Laar (nach dem Vorgange von Butlerow A. **189**, 77, van 't Hoff, Ansichten über die organische Chemie **2**, 263 und Zincke B. **17**, 3030) an, dass derartige Verbindungen aus einem *Gemisch* der Structurisomeren bestehen, indem ein leicht bewegliches Wasserstoffatom zwischen zwei Gleichgewichtslagen oscillirt, und dadurch der ganze Complex beweglich ist. Er bezeichnet die Erscheinung als Tautomerie (Gleichdeutigkeit). Abgesehen von der Unsicherheit, die durch die Annahme dieser Ansicht in die Klassification der Kohlenstoffverbindungen hereingetragen würde, unterscheiden sich Kohlenstoffverbindungen, die von Laar als Gemische structurisomerer Körper aufgefasst werden, in ihren physikalischen Eigenschaften nicht von Kohlenstoffverbindungen, die für eine doppelsinnige Auffassung ihrer Structur keinen Raum bieten. Durch die Annahme der Tautomerie in der von Laar diesem Ausdruck untergelegten Bedeutung wird die experimentelle Lösung der Frage nach den Existenzbedingungen der Pseudoformen gegenstandslos. Wenn auch der Natur der Sache nach es immer zu den besonders schwierigen Aufgaben gerechnet wird, leicht veränderliche Zwischenproducte von Reactionen festzuhalten, so ist dies doch in einer Reihe von Fällen gelungen. Besonders in einer Zeit, in der die Chemie durch die bequem zugängliche flüssige Luft so leicht über ausserordentlich niedere Temperaturgrade verfügt, verdienen die Versuche zur Ermittelung der Existenzbedingungen labiler Modificationen von neuem aufgenommen zu werden.

Der vorstehende Abschnitt wurde im Juli 1893 abgefasst. Seit jener Zeit haben eine Reihe von Beobachtungen diese Ausführungen bestätigt. Die wichtigste Klasse der nach Laar tautomeren Verbindungen sind Ketone, bei denen man wie bei dem Acetessigester zwischen der Keton- und der Hydroxyl- oder Enolformel schwankte. Für den Acetessigester (s. d.) darf man die Ketonformel als festgestellt betrachten.

Besonders überzeugend wiesen Conrad und Gast nach, dass derartige Körper wie der Acetessigester, wenn sie ein Gemisch von Körpern darstellten, keinen einheitlichen Kochpunkt zeigen würden. Sie fanden, dass die Dimethyltetronsäure 82° niedriger siedet als die Tetrinsäure. »Würde das Lacton (die Dimethyltetronsäure oder das Lacton der 2,2-Dimethyl-3-butanon-4-olsäure) zur Tetrinsäure sich verhalten wie die dimethylsubstituirten Acetessigester und Malonsäureester zu den monomethylsubstituirten, so dürfte die Kochpunktsdifferenz dieser beiden Körper auch nicht viel anders sich gestalten als bei jenen Estern«, die nur um wenige Grade im Kochpunkt von einander abweichen. »Es ist demnach höchst unwahrscheinlich, dass die Tetrinsäure ein Ketolacton ist. Würde also der Acetessigester ein Gemisch der Enol- mit der Ketoform sein, so muss es als höchst auffallend bezeichnet werden, dass dies Gemisch nicht durch fractionirte Destillation theilweise in seine Bestandtheile zerlegt werden kann« (B. **31**, 2728).

Untersuchungen von Claisen (A. **291**, 25), von Guthzeit (A. **285**, 35), von W. Wislicenus (A. **291**, 147), von Knorr (A. **293**, 70; **303**, 133), von P. Rabe (B. **32**, 84) und von R. Schiff (B. **31**, 1388) haben gezeigt, dass es Verbindungen der Form $\_C(OH)=\overset{|}{C}\_CO\_$ gibt, die sehr leicht in Verbindungen der Form $\_CO\_\overset{|}{C}H\_CO\_$ übergehen und umgekehrt sehr leicht aus letzteren entstehen; »von der Natur der angelagerten Reste, von der Temperatur, bei gelösten Substanzen auch von der Art des Lösungsmittels hängt es ab, welche von den beiden Formen die beständigere ist.« Nach Claisen erfolgt die Umlagerung der Gruppe $R\_CO\_\overset{|}{C}H\_$ in $R\_\overset{|}{C}(OH)=C\_$ um so

leichter, je negativer das Radical R—CO ist. Claisen bezeichnet die saure Enolform als die α-, die neutrale Ketoform als die β-Verbindung, z. B.

α-Acetyldibenzoylmethan $CH_3.C(OH)=C(COC_6H_5)_2$
β-Acetyldibenzoylmethan $CH_3.CO—CH(COC_6H_5)_2$.

Um Missverständnissen vorzubeugen, würde man die α-Verbindung besser durch einen Namen bezeichnen, der ihre Constitution ausdrückt, etwa als α-Methyl-β-dibenzoyl-vinol. Für die chemische Untersuchung derartiger Isomerien erwiesen sich die Bestimmung der Molecularrefractionen (Brühl J. pr. Ch. [2] **50**, 119), der Dielectricitätsconstanten (Drude Z. physik. Ch. **23**, 308) und auch der magnetischen Rotationen (W. H. Perkin sen.) als werthvolle Hülfsmittel.

Nach Hantzsch kann man die Constitution von Körpern mit labilen Atomgruppen bestimmen, »wenn von den beiden möglichen Formen die eine ein Electrolyt (Säure oder Base), die andere ein Nichtelectrolyt sein müsste«, wie es z. B. bei den Nitromethanen der Fall ist. Die Nitromethane sind neutral und nicht leitend. Mit Alkalien gehen sie in Isonitrokörper über, aus deren Salzlösungen moleculare Mengen Salzsäure die Isonitrokörper abscheiden. In Lösung wandeln sich die Isonitrokörper mehr oder weniger schnell in die wahren Nitrokörper um, wie man an dem allmählichen Verschwinden der für die Isomononitrokörper charakteristischen Eisenchloridreaction und an der Abnahme der Leitfähigkeit beobachten kann. Ebenso lässt sich mittelst Leitfähigkeitsbestimmungen feststellen, dass sich die Salzbildung und die damit verbundene Umwandlung des Nitro- in den Isonitrokörper allmählich vollzieht. Derartige Verbindungen, die, wie die echten Nitrokörper nur unter Aenderung ihrer Constitution Salze bilden, nennt Hantzsch »*Pseudosäuren*«. Ihre allmähliche Salzbildung und das Verhalten ihrer Salze gegen Säuren bezeichnet er als »*langsame* oder *zeitliche Neutralisationsphänomene*« und stellt den Satz auf: »Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure.«

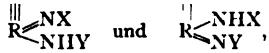
Aber auch dann, wenn langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene nicht beobachtet werden, kann man folgenden Satz zum Nachweis von Pseudosäuren, bezw. von intramolecularen Umwandlungen anwenden: »Wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysirtes Alkalisalz erzeugt, so hat dieses Salz eine andere Constitution als die ursprüngliche Wasserstoffverbindung, d. h. letztere ist eine *Pseudosäure* — selbst wenn die dem Salze entsprechende isomere, echte Säure weder isolirbar noch auch vorübergehend direct nachweisbar ist«. Derartige Vorgänge nennt Hantzsch »*abnorme Neutralisationsphänomene*« und gibt dem zweiten Satz auch folgende Form: »Abnorme Neutralisationsphänomene sind das Kennzeichen intramolecularer Atomverschiebungen; sie finden nur statt zwischen Pseudosäuren und den Salzen der ihnen isomeren echten Säuren.«

»Wenn eine farblose, namentlich auch farblos in Wasser lösliche, Wasserstoffverbindung farbige Jonen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, wie z. B. Nitroform, so wird dieselbe eine Pseudosäure sein«: »*Jonisationsisomerie*«. Auf das Vorhandensein von Jonisationsisomerie weisen abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissociationsgrade und Dissociationsconstanten hin.

Aber auch rein chemische Reactionen kann man zur Bestimmung der Constitution von Körpern mit labilen Atomgruppen heranziehen z. B. die Einwirkung von Ammoniakgas auf die in einem Kohlenwasserstoff gelösten Wasserstoffverbindungen. Tritt Ammoniumsalzbildung ein, so lag eine wahre Säure

vor, tritt sie nicht ein und findet Salzbildung nur unter Mitwirkung von Wasser statt, so handelte es sich um eine Pseudosäure (B. **35**, 226).

Während diese leicht ineinander übergehenden Isomeren ganz verschiedenen chemischen Character haben, verschiedenen Verbindungsklassen angehören (Alkoholen oder Ketonen), hat man Körper aufgefunden, die ihrer Darstellung nach in zwei Formen derselben Verbindungsklasse auftreten sollten, sich aber als identisch erweisen, z. B. Diazoamidoverbindungen, Amidine und Formazylderivate der allgemeinen Typen.



worin R gleich ⋮N in den Diazoamidokörpern, gleich ⋮CH in den Amidinen, gleich .N:CH.N: in den Formazylderivaten ist, und X und Y zwei verschiedene einwerthige Kohlenwasserstoffradicale darstellen; hierher gehört auch das Knorr'sche Methylpyrazol (s. Bd. II). Man hat diese Erscheinung nach Vorgang von Kekulé (vgl. Bd. II, Constitution des Benzols) durch *Oscillationen* oder, wie Knorr es ausdrückt, durch *fliessende Bindungen* (A. **279**, 188) zu erklären versucht: das Imidwasserstoffatom soll zwischen 2 Stickstoffatomen oscilliren, eine Erklärung, mit der übrigens die ursprüngliche Auffassung der Tautomerie nach Laar nahe verwandt ist. Für die Erscheinung selbst schlägt Brühl den Namen *Phasotropie* (B. **27**, 2396), von Pechmann den Namen *virtuelle Tautomerie* (B. **28**, 2362) vor.

Nahe verwandt mit dem Begriff der Pseudomerie ist der Begriff der Desmotropie, abgeleitet von δεσμός Band, Bindung und τρέπειν verändern. Desmotropie ist diejenige Art von Structurisomerie, bei welcher die Isomeren unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung leicht in einander wechselseitig übergehen. (P. Jacobson B. **20**, 1732 Anm.; **21**, 2628 Anm.; L. Knorr A. **303**, 133; Hantzsch B. **20**, 2802; **21**, 1754; Förster B. **21**, 1857.) Michael schlägt den Namen Merotropie vor (B. **27**, 2128 Anm.; J. pr. Ch. [2] **45**, 581 Anm.; **46**, 208).

Nomenclatur der Kohlenstoffverbindungen.

Durch die stetig wachsende Anzahl neuentdeckter Kohlenstoffverbindungen ist das dringende Bedürfniss nach festen Grundsätzen für ihre Bezeichnung hervorgerufen worden. Das Fehlen solcher allgemein und womöglich international befolgter Regeln hat zu einer Verwirrung in der Nomenclatur geführt, die an das Gedächtniss kaum erfüllbare Anforderungen stellt.

Den aus Pflanzen und Thieren herstammenden Kohlenstoffverbindungen gab man Namen, die ihr Herkommen und oft auch zugleich ihre hervorstechendste chemische Eigenschaft bezeichnen: Harnstoff, Harnsäure, Weinstein, Weinsäure, Ameisen-, Oxal-, Aepfel-, Citronen-, Salicylsäure u. s. w. Bei einer grossen Anzahl von Körperklassen wie Basen, Glycosiden, Bitterstoffen, Fetten u. s. w liess man den Namen auf »in« endigen: Coniin, Nicotin, Guanidin, Kreatin, Betaïn, Salicin, Amygdalin, Glycerin, Stearin u. s. w., und auch sonst suchte man durch Endungen: al, ol, an, en, yl, ylen, yliden u. a. m. die Aehnlichkeit der Verbindungen auszudrücken, jedoch ohne dabei einheitlich zu verfahren.

Je genauer aber die Constitution der Verbindungen erforscht war, desto mehr trat das Bestreben hervor, die Bindungsweise der Atome im Namen auszudrücken, besonders wenn es sich um isomere Verbindungen handelte.

Die Art und Weise, wie dies geschah, blieb aber dem Gutdünken des Einzelnen überlassen, und so kam es, dass für eine einzige Verbindung sehr oft verschiedene, im Grunde einander gleichwerthige Bezeichnungen eingeführt wurden.

Von den frühern Nomenclatur-Vorschlägen beansprucht die *Carbinol-Nomenclatur* von Kolbe (A. **113**, 307) eine besondere Bedeutung. Kolbe führte bekanntlich die Namen der einwerthigen, gesättigten Alkohole auf den Namen »*Carbinol*« zurück. Wollte man diesen Nomenclaturgrundsatz verallgemeinern, so hiesse das: Suche für jede Körperklasse das oder die Carbinole, d. h. die Körper, von denen sich die Homologen ebenso ableiten lassen, wie die einwerthigen gesättigten Alkohole vom Methylalkohol oder Carbinol. Ohne an dieser Stelle die Grenzen der »Carbinol-Nomenclatur« untersuchen zu wollen, sei nur darauf hingewiesen, dass z. B. bei den Paraffindicarbonsäuren alle normale Homologen die Carbinole, wenn ich so sagen darf, sind, also Malonsäure, Bernsteinsäure, norm. Glutarsäure, Adipinsäure u. s. w. In der That lassen Namen wie Monomethylmalonsäure, Aethylmethylmalonsäure, sym. und unsym. Dimethylbernsteinsäure u. s. w. so wenig an Verständlichkeit zu wünschen übrig, dass sie mit besonderer Vorliebe gebraucht werden.

Um die Willkür in der Namengebung der organischen Verbindungen wo möglich zu beseitigen, vereinigte sich 1892 eine aus Chemikern fast aller Culturstaaten zusammengesetzte Commission in Genf zur Verabredung einer Bezeichnungsweise, die es gestattet, die Constitution einer Kohlenstoffverbindung in eindeutiger, klarer Weise auszudrücken. Diese neuen, so zu sagen »*amtlichen*« oder »*officiellen*« Namen nach den Genfer Beschlüssen sind bei einer Reihe wichtiger Verbindungen berücksichtigt und durch eckige Klammern gekennzeichnet z. B. [Aethen] für Aethylen, [Aethin] für Acetylen u. a. m. Hierdurch sollen jedoch keineswegs die historisch berechtigten und wichtige Beziehungen ausdrückenden, seither gebräuchlichen Namen für die einfachen Verbindungen verdrängt werden; also auch fernerhin wird man z. B. für Aethan die Bezeichnungen Aethylwasserstoff, Dimethyl oder Methylmethan gebrauchen, je nach den Beziehungen, die man gerade besonders hervorzuheben beabsichtigt.

Die neue Nomenclatur geht von den Namen für die Kohlenwasserstoffe aus. Der Name des Kohlenwasserstoffs dient als Wurzel für die Namen der Substanzen, die die Kohlenstoffatome in gleichartiger Weise untereinander gebunden enthalten. Die verschiedenen Körperklassen werden durch Anhängung von Endsilben an die Namen der Kohlenwasserstoffe von einander unterschieden. Die Namen der Alkohole endigen auf »ol«, die der Aldehyde auf »al«, die der Ketone auf »on«, die der Säuren auf »säure« u. s. w., z. B. [Aethanol] = Aethylalkohol, [Aethanal] = Aethylaldehyd, [Propanon] = Aceton, [Propanal] = Propionaldehyd, [Aethansäure] = Essigsäure. Diese Andeutungen mögen genügen. Eine eingehendere Berücksichtigung werden die wichtigsten Vorschläge bei den betreffenden Körperklassen finden. Allein jetzt schon stösst dieses Nomenclaturprinzip auf Schwierigkeiten, wenn es sich um die Bezeichnung von Verbindungen mit gemischtem Charakter handelt, z. B. wäre eine Verbindung: $COH\_CH_2\_CHOH\_CO\_CO_2H$ als [Pentanalolonsäure] zu bezeichnen. Die Anhäufung von Endsilben, von denen jede ihre eigene Bedeutung hat, »conduit rapidement à des termes bizzarres, d'une complication facheuse et d'une prononciation difficile« (Amé Pictet).

Vgl. F. Tiemann: Ueber die Beschlüsse des internationalen in Genf vom 19. bis 22. April 1892 versammelten Congresses zur Regelung der chemischen Nomenclatur, B. **26**, 1595. Vorschläge von Istrati C. 1898 I, 17.

Ueber die Nomenclatur der ringförmigen Verbindungen vgl. Band, II und M. M. Richter, B. **29**, 586.

Zur Bezeichnung häufig vorkommender Radicale gleicher Art z. B. der einwerthigen Kohlenwasserreste, aliphatischer wie aromatischer, hat man Namen gebildet wie Alkyle, will man beide unterscheiden, so bezeichnet man die aliphatischen Reste als Alphyle, die aromatischen als Arryle und aromatische Reste mit aliphatischem Character, als Alpharryle. Ebenso nennt man Carbonsäurereste: Acyle und unterscheidet Alphacyle und Aracyle (C. 1899 I, 825).

Physikalische Eigenschaften der Kohlenstoff-Verbindungen.

Im Allgemeinen ist vorauszusehen, dass die physikalischen Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen, ebenso wie die chemischen, durch die Zusammensetzung und die Constitution derselben bedingt sein müssen. Ein solcher gesetzmässiger Zusammenhang ist jedoch bis jetzt nur für wenige Eigenschaften näher festgestellt worden. Vorzugsweise zur äusseren Charakterisirung der Kohlenstoffverbindungen dienen:

1. *Krystallform.*
2. *Specifisches Gewicht, Dichte.*
3. *Schmelzpunkt oder Fusionspunkt.*
4. *Kochpunkt oder Siedepunkt.*
5. *Löslichkeit.*

Für die Erforschung der Constitution sind von Bedeutung:

6. *Optische Eigenschaften.*
   a) *Lichtbrechung.*
   b) *Dielectricitätsconstante.*
   c) *Optisches Drehungsvermögen.*
   d) *Magnetisches Drehungsvermögen.*
7. *Electrisches Leitvermögen.*

1. Die Krystallform der Kohlenstoffverbindungen.

Die Krystallform einer Kohlenstoffverbindung ist eines ihrer wichtigsten Merkmale, wodurch sie mit grosser Schärfe wiedererkannt und von anderen unterschieden werden kann. Die Herstellung der Kohlenstoffverbindungen in messbaren Krystallen und die Bestimmung ihrer Form ist also für die organische Chemie von besonderer Bedeutung. Je verwickelter ein Körper zusammengesetzt ist, desto weniger symmetrisch ist sein Krystallbau (B. **27**, R. 843). Die Krystallformen isomerer Körper sind

stets verschieden. Manche Kohlenstoffverbindungen sind zwar im Stande, zwei oder mehrere Krystallformen anzunehmen — *Dimorphie, Polymorphie* — aber dann ist jede derselben in bestimmter Weise durch besondere Bildungs- und Existenzbedingungen ausgezeichnet.

Wenn eine Verbindung aus dem nämlichen Lösungsmittel in verschiedenen Formen krystallisirt, so kann sich doch innerhalb bestimmter Temperaturzonen von selbst immer nur die eine davon abscheiden. Die Grenze zwischen diesen Zonen, die sog. *Umwandlungstemperatur*, ist theoretisch gegeben durch den Schnittpunkt der Löslichkeitscurven, welche den beiden Krystallformen zukommen. Ober- oder unterhalb dieser Temperatur kann sich demnach unter normalen Verhältnissen immer nur die eine oder die andere Form bilden. Aus einer übersättigten und zwar in Bezug auf beide Formen übersättigten Lösung kann man künstlich durch Hineinbringen der einen oder anderen Form jede der beiden Krystallarten und selbst beide nebeneinander erhalten, indessen nur so lange, als die Uebersättigung noch nicht aufgehoben ist. Alsdann wird allmählich eine der beiden Formen aufgelöst, und nur diejenige bleibt bestehen, welche bei der betreffenden Temperatur die beständigere ist. Die Umwandlungstemperatur ist für jedes Lösungsmittel verschieden und durch Verunreinigung der Substanzen tritt dementsprechend, je nach dem Grade der letzteren, eine mehr oder minder grosse Verschiebung derselben ein.

Das Auftreten und die Beständigkeit einer bestimmten Modification einer polymorphen Substanz hängt demnach in erster Linie von der Temperatur ab; bezüglich des Einflusses der letzteren beobachtet man jedoch characteristische Unterschiede. Manchmal kann die Umwandlung der einzelnen Modificationen in einander durch Temperaturänderung beliebig oft hervorgerufen werden. So zeigt das Perchloraethan C_2Cl_6 eine rhombisch, eine triklin, eine regulär krystallisirende Form, welche alle nacheinander durch allmähliches Erwärmen in angegebener, durch Abkühlung in umgekehrter Reihenfolge ohne äusseren Anstoss in einander sich umwandeln. Der Vorgang ist also *reversibel* oder umkehrbar; polymorphe Körper dieser Art sind *enantiotrope* genannt worden (Lehmann). Bei anderen Substanzen ist hingegen die eine Modification labil, die andere stabil und es kann lediglich die erstere in die zweite übergehen. Das Paranitrophenol $C_6H_4.OH.NO_{2(1,4)}$ z. B. liefert beim Erstarren des Schmelzflusses oder aus heisser Lösung farblose Krystalle; beim Liegen bildet sich aus dieser labilen Form die stabile, welche aus gelbrothen, durch Spaltbarkeit und optische Eigenschaften scharf von den ersteren unterschiedenen, aus kalter Lösung auch direct erhältlichen Krystallen besteht. Solche Substanzen, bei denen die Umwandlung nur in *einer* Richtung verläuft, heissen *monotrope*. Eine zweifelsfreie Einordnung der zahlreichen, Polymorphismus zeigenden organischen Körper in eine der beiden Gruppen ist jedoch in manchen Fällen nicht ganz leicht; über die zur Erklärung der Erscheinung gemachten Annahmen vgl. Zincke A. **182**, 244 und Lehmann, Molecularphysik, Leipzig 1888/89, ferner Graham-Otto, ausführl. Lehrbuch der Chemie, 1. Bd., 3. Abth. 1898, S. 22.

Ueber den inneren Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution der Kohlenstoffverbindungen wissen wir zur Zeit nur wenig. Dass aber die geringsten Verschiedenheiten der chemischen Constitution zum Ausdruck gelangen, dafür liefern viele optisch active Kohlenstoffverbindungen den

Beweis. Sehr viele optisch active Substanzen besitzen hemiëdrische Formen, und die beiden optisch activen Modificationen einer Kohlenstoffverbindung (S. 38), obschon sie dieselben geometrischen Constanten zeigen, unterscheiden sich durch eigenthümliche linke und rechte Formen (enantiomorphe Formen). Sie können durch Drehung nicht zur Deckung gebracht werden. Die Verschiedenheit zweier optisch activen Modificationen von gleicher Bindungsweise der Atome beruht nach der Hypothese vom *asymmetrischen Kohlenstoffatom* (S. 36) nur auf der verschiedenen räumlichen Anordnung der Atome innerhalb eines Molecüls. Daraus folgt, dass diese Verschiedenheit der Anordnung auch in der Krystallform zum Ausdruck gelangt (vgl. übrigens B. **29**, 1692).

Schon Laurent, Nicklès, de la Provostaye, Pasteur, Hjortdahl (s. F. N. Hdw. **3**, 855) beschäftigten sich mit der Ermittelung des Einflusses, den die chemischen Beziehungen organischer Verbindungen auf die geometrischen Eigenschaften der Krystalle der betreffenden Körper ausüben. In den Vordergrund krystallographischer Forschung trat jedoch diese Aufgabe erst, als P. Groth den Begriff der Morphotropie in die Wissenschaft einführte (Pogg. A. **141**, 31). Er nannte Morphotropie die Erscheinung der gesetzmässigen Aenderung einer Krystallform durch den Wasserstoff substituirenden Eintritt eines neuen Atoms oder einer Atomgruppe. Auf derartige morphotrope Beziehungen wurde von Groth und nach ihm von Hintze, Bodewig, Arzruni u. a. gerade bei aromatischen Verbindungen besonders häufig hingewiesen (vgl. Physikal. Chemie der Krystalle von Andreas Arzruni. 1893).

Die Erkenntniss des Zusammenhangs der chemischen Constitution und der Krystallform wird dadurch erschwert, dass man eine sichere Bestimmung der Grösse des *Krystallmolecüls* oder *Krystallelementes* noch nicht ausführen kann, wozu vielleicht in Zukunft van 't Hoff's Theorie der festen Lösungen die Möglichkeit bietet. Sobald man die Grösse des Krystallmolecüls kennt, darf man erwarten, dass sich in die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Constitution ein besserer Einblick gewinnen lässt, als es seither möglich war. Ueber die Rolle des Krystallwassers in den Salzen organischer Säuren s. Z. f. physik. Ch. **19**, 441.

2. Specifisches Gewicht oder Dichte.

Unter dem specifischen Gewichte eines Körpers versteht man das Verhältniss seines absoluten Gewichtes zu dem Gewichte eines gleich grossen Volums eines Normalkörpers. Als Normalkörper nimmt man für die festen und flüssigen Körper das Wasser, für die gasförmigen Körper aber Luft oder Wasserstoff (S. 13). Die Zahl, welche das spec. Gewicht eines Körpers angibt, ist so gross wie die, welche seine Dichtigkeit bezeichnet. Deshalb setzt man die Worte spec. Gewicht und Dichte sehr oft für einander.

Dichte gasförmiger Körper. Für die gasförmigen Körper gestaltet sich, wie wir gesehen haben, das Verhältniss der specifischen Gewichte (der Gasdichten) zu der chemischen Zusammensetzung sehr einfach. Da nach dem Gesetz von Avogadro in

gleichgrossen Volumina von Gasen bei Gleichheit von Temperatur und Druck gleich viel Molecüle enthalten sind, so stehen die Gasdichten in demselben Verhältniss wie die Moleculargewichte, sie sind auf Wasserstoff als Einheit bezogen, halb so gross wie die Moleculargewichte. Das **Molecularvolum**, d. h. der Quotient aus dem Moleculargewichte und dem specifischen Gewicht, ist daher für alle Gase bei Gleichheit von Temperatur und Druck eine constante Grösse.

Dichte flüssiger und fester Kohlenstoffverbindungen. Im festen und flüssigen Aggregatzustand sind die Molecüle einander bedeutend näher gerückt als im gasförmigen Zustand. Die Grösse der Molecüle und ihre mit der Temperaturerhöhung in verschiedenem Maasse zunehmenden Entfernungen von einander sind uns unbekannt. Es fehlen uns daher die Grundlagen zur theoretischen Ableitung der specifischen Gewichte. Dagegen sind empirisch einige Regelmässigkeiten festgestellt worden, welche sich bei der Vergleichung der specifischen Volume oder der Molecularvolume, der Quotienten aus Moleculargewicht und specifischem Gewicht ergaben.

Mit den Beziehungen zwischen den specifischen Volumina der Kohlenstoffverbindungen beschäftigte sich in systematischer Weise zuerst H. Kopp seit 1842 (A. **64**, 212; **92**, 1; **94**, 257; **96**, 153 u. s. w. bis **250**, 1). Aus seinen Beobachtungen glaubte H. Kopp den Satz ableiten zu können: »Das specif. Volum einer flüssigen Verbindung (Molecularvolum) bei ihrem Kochpunkte ist gleich der Summe der spec. Volume ihrer Bestandtheile (der Atomvolume), wobei jedem Element in seinen Verbindungen ein bestimmtes Atomvolum zukommt.«

Daraus würde folgen, dass 1. isomere Verbindungen annähernd gleiche specif. Volumina haben, 2. gleichgrossen Unterschieden in der Zusammensetzung gleichgrosse Unterschiede im specif. Volum entsprechen.

Diese vermeintlichen Gesetzmässigkeiten sind durch die neuesten Untersuchungen (Lossen u. s. Schüler A. **214**, 81, 138; **221**, 61; **224**, 56; **225**, 109; **233**, 249, 316; **243**, 1; R. Schiff A. **220**, 71, 278; Horstmann B. **19**, 1579; **20**, 766; **21**, 2211 u. a. m.), welche ein weit grösseres Material umfassen und zugleich den Structurverhältnissen der Kohlenstoffverbindungen Rechnung tragen, als unbegründet erwiesen worden. Dieselben haben ergeben, dass die isomeren Verbindungen keineswegs gleiche Molecularvolume besitzen, und dass die Atomvolume nicht constant sind. Weder das Volum der CH_2-Gruppe in den verschiedenen Reihen ist constant, noch das Atomvolum des Wasserstoffs (A. **233**, 318; B. **20**, 767), noch das des Sauerstoffs (A. **233**, 322; B. **19**, 1594). Nach Th. W. Richards ist das Atomvolum eine Function von Druck und Temperatur und wahrscheinlich von der electrischen Spannung (Z. physik. Ch. **40**, 169). Ueber das moleculare Lösungsvolum s. Traube A. **290**, 43; B. **28**, 2722 (vgl. S. 11).

Aus alle dem ergibt sich, dass die Molecularvolume keineswegs Summen der Atomvolume darstellen, dass die sog. Atomvolume überhaupt kaum bestimmbar sind und dass die specif. Gewichte und Molecularvolume weniger

von dem Volum der Atome als von der Bindungsweise der Atome und Structur der Molecüle abhängig sind. Zur Ermittelung der Gesetzmässigkeiten der specif. Volume ist daher vor Allem die chemische Structur der Verbindungen zu berücksichtigen.

Sehr bemerkenswerth ist in dieser Beziehung der Einfluss der sog. doppelten Bindung der Kohlenstoffatome in den ungesättigten Verbindungen, wie auch der ringförmigen Verkettung in den Benzolderivaten. Unter der Voraussetzung, dass das Molecularvolum des H bekannt und gleich 5,6 ist, kann man berechnen, wie gross das Molecularvolum einer ungesättigten, olefinischen Verbindung sein müsste, wenn man das Molecularvolum der entsprechenden gesättigten, paraffinischen Verbindung kennt; Pentan = 117,17, also Amylen = 117,17—2×5,6 = 105,97; in der That beträgt das Molecularvolum des Amylens 109,95. Folglich ist 109,95—105,97 = 3,98, die durch die doppelte Bindung im Amylen hervorgerufene Vermehrung des Molecularvolums (A. **220**, 298; **221**, 104; B. **19**, 1591; **20**, 779). Die zweiwerthige Bindung der Kohlenstoffatome (S. 27, 44) ist daher eine weniger innige; dementsprechend besitzen die ungesättigten Verbindungen auch eine grössere Verbrennungswärme (A. **220**, 321).

Bei der Umwandlung der Benzolkohlenwasserstoffe in ihre Hexahydrüre findet nur eine solche Volumzunahme statt, welche genau 3mal so gross ist als die bei der Umwandlung der Olefine in die ihnen entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe. Es wird hierdurch bestätigt, dass in dem Benzolkern 3 sog. doppelte Kohlenstoffbindungen vorkommen. Die Benzolhexahydrüre besitzen ein beträchtlich grösseres specif. Gewicht, mithin ein kleineres Molecularvolum als die entsprechenden isomeren Olefine; demnach findet bei der Ringschliessung der Kohlenstoffatome zum Benzolkerne eine erhebliche Volumcontraction statt (A. **225**, 114; B. **20**, 773; ferner: Horstmann, B. **21**, 2211; Neubeck, Z. physik. Ch. **1**, 649).

Bestimmungen des specifischen Volums zahlreicher fester Körper führte Schröder aus (B. **10**, 848, 1871; **12**, 567, 1613; **14**, 21, 1607 u. s. w.).

Die Bestimmung des specif. Gewichtes flüssiger Verbindungen geschieht mittelst sog. Pyknometer (Landolt, vgl. S. 67 Anm. 1), kleiner Flaschen, deren enger Hals eine Marke trägt; für genauere Bestimmungen ist die von Brühl (A. **203**, 4) empfohlene Form von Sprengel's Pyknometer (Fig. 6) sehr geeignet. Ueber verschiedene Abänderungen des Pyknometers s. Ladenburg, Handw. **3**, 238. Eine bequeme Form desselben von Ostwald s. J. pr. Ch. **16**, 396. Um vergleichbare Zahlen zu erhalten, empfiehlt es sich, alle Bestimmungen von specif. Gewichten bei einer Normaltemperatur von 20^0 C. auszuführen und dieselben auf Wasser von 4^0 und auf den luftleeren Raum zu beziehen. Bezeichnet m das Gewicht der Substanz und v dasjenige des gleichen Volumen Wasser bei 20^0, so berechnet sich das specif. Gewicht bei 20^0 bezogen auf Wasser von 4^0 und auf den leeren Raum (mit einer Genauigkeit von 4 Decimalen) nach folgender Gleichung (A. **203**, 8):

$$d_4^{20} = \frac{m \cdot 0{,}99707}{v} + 0{,}0012.$$

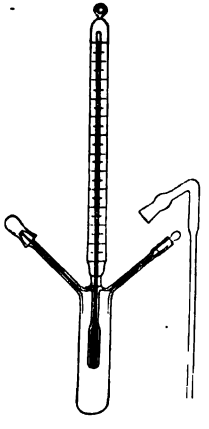


Fig. 6.

Um die specif. Volumina bei der Kochtemperatur zu finden, muss man das specif. Gewicht bei einer beliebigen Temperatur, ferner den Ausdehnungscoëfficienten

und den Kochpunkt bestimmen; hieraus berechnet man das specif. Gewicht bei der Kochtemperatur und erhält durch Division desselben in das Moleculargewicht das specifische oder Molecular-Volum. Die Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten geschieht mittelst des Kopp'schen Dilatometers (A. **94**, 257; Thorpe J. Ch. S. **37**, 141; Weger A. **221**, 64). Ueber ein Verfahren zur directen Bestimmung des specif. Gewichts bei der Kochtemperatur s. Ramsay, B. **12**, 1024; Schiff A. **220**, 78; B. **14**, 2761; Schall B. **17**, 2201; Neubeck Z. physik. Ch. **1**, 652.

Kanonnikow benutzt zu ähnlichen Rechnungen wie H. Kopp und seine Nachfolger nicht die unmittelbar gefundene Dichte, sondern die *»wahre Dichte«*. Als diese führt er den reciproken Werth der Lorenz'schen Refractionsconstanten ein, da letztere nach der Clausius-Mosotti'schen Theorie den Teil des Gesammtvolums eines Körpers darstellt, der thatsächlich von den Molecülen desselben eingenommen wird (C. 1899 II, 858; 1901 I, 1190).

3. Schmelzpunkt.

Jede Kohlenstoffverbindung zeigt in reinem Zustand, wenn sie überhaupt schmelzbar ist, einen bestimmten Schmelzpunkt, welcher daher stets zur Characterisirung der Substanz festgestellt zu werden pflegt und auch dazu dient, um sich von der Reinheit einer Verbindung zu überzeugen. Der Schmelzpunkt einer reinen Verbindung ändert sich nicht durch Umkrystallisiren. Sehr geringe Verunreinigungen erniedrigen den Schmelzpunkt einer Substanz oft sehr beträchtlich, grössere Verunreinigungen veranlassen ungleichmässiges, unscharfes Schmelzen, ein Schmelzpunkt ist nicht mehr zu beobachten. Vom Druck ist der Schmelzpunkt in viel geringerem Maasse abhängig als der Kochpunkt.

Schmelzpunktbestimmung. Am genauesten werden die Schmelzpunktbestimmungen, wenn man das Thermometer in die schmelzende Substanz eintaucht; allein dazu sind grössere Substanzmengen nöthig (Landolt B. **22**, R. 638).

Gewöhnlich verfährt man so, dass man eine sehr kleine Menge der feingepulverten, trockenen Substanz in ein dünnwandiges, an einem Ende zugeschmolzenes Röhrchen füllt und das Röhrchen mittelst eines dünnen Platindrahtes oder durch Adhäsion an das mit einem Tropfen Schwefelsäure benetzte Thermometer so befestigt, dass Substanz und Quecksilbergefäss sich auf einer Höhe befinden. Oder man presst die Substanz zwischen zwei Deckgläschen (C. 1900 I, 241). Zum Erhitzen verwendet man ein mit flüssigem Paraffin oder mit Schwefelsäure gefülltes Becherglas, in dem man einen Glasrührer auf und ab bewegt, oder einen mit Schwefelsäure gefüllten langhalsigen Kolben, in den häufig ein Reagenzrohr eingeschoben oder eingeschmolzen wird; in letzterem Falle muss der Kolben mit einer Tubulatur versehen sein (B. **10**, 1800; **19**, 1971; Am. **5**, 337; C. 1900 II, 409), wie es Fig. 7 veranschaulicht.

Ragt der Quecksilberfaden des Thermometers grösstentheils aus dem erhitzten Bad heraus, so muss man bei genauen Bestimmungen eine Berichtigung anbringen, indem man zu der beobachteten Schmelztemperatur die Grösse $n(T-t)0{,}000154$ addirt. n ist die Länge der hervorragenden Quecksilbersäule

in Thermometergraden, T die beobachtete Temperatur und t die Temperatur in der Mitte des hervorragenden Theiles der Quecksilbersäule gemessen; 0,000154 ist der scheinbare Ausdehnungscoëfficient vom Quecksilber in Glas (B. **22**, 3072: Literatur und Tabellen). Zweckmässig bestimmt man den Schmelzpunkt, nachdem man ihn mittelst eines gewöhnlichen Thermometers annähernd gefunden hat, genauer unter Verwendung kurzer, in Fünftel-Grade getheilter Thermometer, deren Scala nur eine beschränkte Anzahl von Graden (etwa 50^0) umfasst s. Fig. 7.

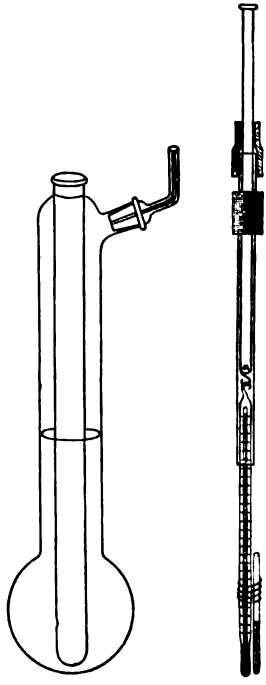


Fig. 7.

Die von verschiedenen Beobachtern bestimmten Schmelzpunkte derselben Verbindung stimmen oft viel schlechter überein, als es für Identitätsnachweise wünschenswerth ist. Es liegt dies weniger an den Thermometern, die in guter Ausführung leicht zu haben sind, als an der Art der Schmelzpunktbestimmung. Erhitzt man zu schnell, so wird das Quecksilber des Thermometers nicht Zeit haben die Schmelztemperatur anzunehmen. In der Nähe der Schmelztemperatur muss die Hitze gemässigt werden, so dass während des Schmelzvorganges selbst das Thermometer sehr langsam steigt. Man würde weit besser miteinander übereinstimmende Zahlen erreichen, wenn man bei allgemeiner Anwendung kurzscaliger Thermometer sich über die Zeit einigen wollte, in der das Quecksilber des Thermometers während der Beobachtung des Schmelzvorganges um einen Grad der Scala steigen darf[1]), vgl. auch C. 1901 II, 1326. Bestimmung niedriger Schmelzpunkte mittelst des Luftthermometers s. B. **26**, 1052, mittelst eines Thermoelementes s. B. **33**, 637. Schmelzpunktbestimmung hochschmelzender organischer Verbindungen s. B. **28**, 1629; bei Glühhitze s. B. **27**, 3129; gefärbter Verbindungen s. B. **8**, 687; **20**, 3290.

Schmelzpunktregelmässigkeiten: 1. Von isomeren Verbindungen schmilzt im Allgemeinen diejenige am höchsten, deren Molecül die symmetrischere Structur besitzt, so schmelzen von den isomeren Verbindungen der aromatischen Reihe die Para-Verbindungen höher als die Ortho- und Meta-Verbindungen. 2. Die Methylester schmelzen von den Alkylestern der Carbonsäuren gewöhnlich am höchsten (s. Oxalsäureester). 3. Bei homologen Gliedern von gleicher Bindungsweise der Kohlenstoffatome steigt und fällt abwechselnd der Schmelzpunkt (s. gesättigte normale aliphatische Mono- und Dicarbonsäuren, B. **29**, R. 411; C. 1900 I, 749). Die Glieder mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen haben den niedrigeren Schmelzpunkt (Baeyer B. **10**, 1286); das gilt auch für Säureamide mit 6—14 Kohlenstoffatomen (B. **27**, R. 551) und für normale primäre Diamine (C. 1900 II, 1063; 1901 I, 610). 4. Bei den Nitroderivaten und den daraus dargestellten Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen

[1]) Dieser Vorschlag wurde von dem Autor 1897 in der achten Auflage Seite 55 bereits gemacht.

des Benzols und den entsprechenden Diphenylkörpern steigt mit der Sauerstoffentziehung aus den Nitrokörpern der Schmelzpunkt bis zu den Azoverbindungen und fällt dann wieder bis zu den Amidoderivaten (G. Schultz, A. **207**, 362). Alle diese Schmelzpunktregeln erleiden übrigens zahlreiche Ausnahmen. Zusammenstellung und Literatur der bis jetzt erkannten Schmelzpunktregelmässigkeiten vgl. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie I. Band, 3. Abth. (1898) S. 505, ferner Franchimont C. 1897 II, 256. Ueber Schmelzpunkte von Gemengen s. B. **29**, R. 75.

4. Kochpunkt (Destillation).

Ebenso wichtig als die Schmelzpunkte sind für die Characterisirung reiner, unzersetzt flüchtiger Kohlenstoffverbindungen die Kochpunkte. Während der Schmelzpunkt einer Substanz vom Druck in einem zu vernachlässigenden Maasse beeinflusst wird, ändern sich die Kochpunkte schon sehr merklich bei vergleichsweise unbedeutenden Druckänderungen. Jeder genauen Kochpunktsangabe ist daher die Angabe des Druckes, unter dem sie bestimmt ist, beizufügen. Verfügt man über genügende Substanzmengen, so bestimmt man den Kochpunkt durch eine Destillation. Ueber Kochpunktsbestimmungen mit kleinen Substanzmengen s. B. **24**, 2251, 944; **19**, 795; **14**, 88.

Die Destillation unter gewöhnlichem Druck. Man verwendet zur Ausführung dieser Operation sog. Kochkölbchen: langhalsige Kölbchen, an deren Hals ein abwärts geneigtes Abflussrohr angeschmolzen ist. Der Hals des Kölbchens wird mit einem Stopfen verschlossen, durch den das Thermometer unmittelbar oder mittelst einer Stopfbüchse geführt ist. Dabei ist zu beachten, dass die Dämpfe der organischen Substanz häufig die Korke oder Kautschukstopfen angreifen. Man muss daher das Abflussrohr auch weit genug vom Ende des Halses des Kochkölbchens anbringen. Die Quecksilberkugel des Thermometers befindet sich unterhalb des Abflussrohres im Hals des Kolbens, der zur guten Hälfte mit der zu destillirenden Flüssigkeit gefüllt wird.

Ist die Quecksilbersäule des Thermometers während der Destillation nicht völlig in Dampf gehüllt, so ist für den Theil der Quecksilbersäule, der über den Dampf herausragt, dieselbe Berichtigung des Kochpunkts anzubringen, wie oben für den Schmelzpunkt (S. 58). Natürlich kann man auch hierbei durch Anwendung kurzer Thermometer, deren Scala nur 50^0 umfasst und ganz von Dampf umhüllt wird, die Berichtigung vermeiden. Eine weitere Berichtigung erfordert der Kochpunkt, wenn der Barometerstand nicht der normale von 760 mm ist. Denn im Allgemeinen versteht man unter dem Kochpunkt einer Substanz unter gewöhnlichem Druck den Kochpunkt unter dem Normaldruck von 760 mm (s. B. **20**, 709 u. Landolt-Boernstein, Tabellen. 2. Aufl. 1894. S. 191). Man kann diese Berichtigung vermeiden, wenn man den Druck im Kochapparat auf den normalen Druck von 760 mm bringt, wozu sich die Druckregulatoren von Bunte (A. **168**, 139) und L. Meyer (A. **165**, 303) eignen.

Die Destillation unter vermindertem Druck.[1]) Schon oben

[1]) Vgl. Anschütz und Reitter: Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium, II. Aufl. 1895, Bonn. Die in dieser Broschüre ent-

wurde auf die grosse Veränderlichkeit der Kochpunkte bei Druckveränderungen hingewiesen. Bei sehr vielen Kohlenstoffverbindungen, deren Zersetzungspunkt tiefer als ihr Kochpunkt unter gewöhnlichem Druck liegt, gelingt es durch Druckverminderung, den Kochpunkt unter den Zersetzungspunkt zu verlegen. Die betreffenden Verbindungen kochen unter vermindertem Druck unzersetzt.

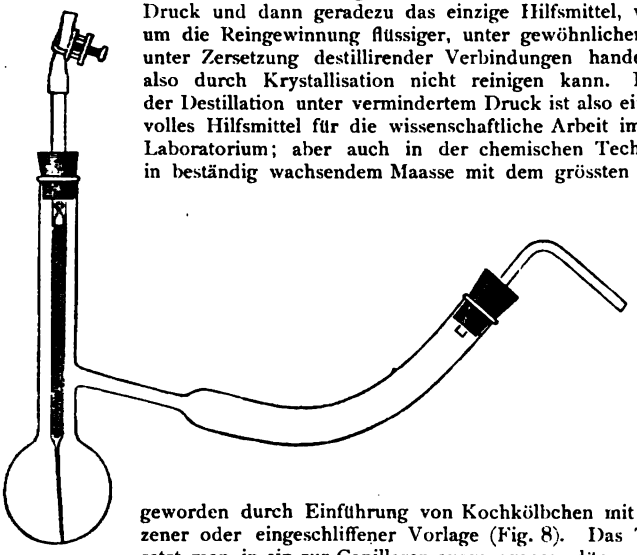


Fig. 8.

Besonders zweckmässig ist die Destillation unter vermindertem Druck und dann geradezu das einzige Hilfsmittel, wenn es sich um die Reingewinnung flüssiger, unter gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung destillirender Verbindungen handelt, die man also durch Krystallisation nicht reinigen kann. Die Methode der Destillation unter vermindertem Druck ist also ein sehr werthvolles Hilfsmittel für die wissenschaftliche Arbeit im chemischen Laboratorium; aber auch in der chemischen Technik wird sie in beständig wachsendem Maasse mit dem grössten Vortheil verwendet.

Für leicht erstarrende Körper ist die Ausführung der Destillation unter vermindertem Druck erst zu einer bequem ausführbaren Operation geworden durch Einführung von Kochkölbchen mit angeschmolzener oder eingeschliffener Vorlage (Fig. 8). Das Thermometer setzt man in ein zur Capillaren ausgezogenes, dünnwandiges Glasrohr ein, das mittelst Kautschuckschlauch und Quetschhahn verschlossen wird. Während der Destillation saugt man durch die Flüssigkeit einen schwachen Gasstrom, wodurch ein stossweises Kochen vermieden wird. Das Destillationsgefäss wird zweckmässig in einem Bad erwärmt. Gewöhnlich stellt man die Druckerniedrigung durch eine Wasserstrahlpumpe her. Um bei Drucken zu destilliren, die dem absoluten Vacuum nahe liegen, bedient man sich mit Vortheil einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe, die nach von Babo's Vorgang durch eine Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit gesetzt wird: vgl. Kahlbaum B. **27**, 1386; F. Krafft und H. Weiland B. **29**, 1316; Precht B. **29**, 1143.

Für Destillation unter beliebigem Druck dienen die Apparate von Staedel A. **195**, 218; B. **18**, 839; Schumann B. **18**, 2085. Thermometer für Temperaturen bis 550° s. B. **26**, 1815, bis 700° B. **27**, 470.

Die fractionirte oder gebrochene Destillation. Flüssigkeiten

---

haltenen Tabellen geben die Kochpunkte von über 400 anorganischen und organischen Substanzen unter vermindertem Druck an. Georg W. Kahlbaum: Siedetemperatur und Druck. Leipzig 1885. Dampfspannkraftsmessungen. Basel 1893. Mejer Wildermann: Die Siedetemperaturen der Körper sind eine Funktion ihrer chemischen Natur (B. **28**, 1254, 1468). W. Nernst und A. Hesse: Siede- und Schmelzpunkte. Braunschweig 1893.

von verschiedenen Kochtemperaturen lassen sich aus ihren Gemengen durch fractionirte Destillation trennen, — eine Operation, die fast bei jeder Destillation auszuführen ist. Man fängt die zwischen gewissen Temperaturabständen etwa von 10 zu 10° übergehenden Antheile getrennt auf und unterwirft sie wiederholt der Destillation, indem man die gleich kochenden Antheile vereinigt. Um eine schnellere Sonderung der aufsteigenden Dämpfe zu erzielen, ist es nöthig, dieselben eine aufrechte Röhre passiren zu lassen, in welcher die Dämpfe des höher kochenden Körpers condensirt werden und zurückfliessen, — ähnlich wie in den *Colonnenapparaten* bei der *Spiritus-* oder der *Benzolrectification*. Man setzt daher auf den Kochkolben eine sog. Würtz'sche Kochröhre auf. Zweckmässige Modificationen derselben sind von Linnemann, Le Bel, Hempel u. a. angegeben worden. Ueber die Wirkung dieser verschiedenen Kochröhren siehe A. **224**, 259; B. **18**, R. 101; A. **247**, 3; B. **28**, R. 352, 938; **29**, R. 187.

Beziehungen zwischen Kochpunkt und Constitution[1]: 1. Im Allgemeinen steigen die Kochpunkte der Glieder einer homologen Reihe mit wachsender Kohlenstoffzahl. 2. Bei isomeren Körpern mit gleichgrossem Kohlenstoffgehalt kochen die von normaler Structur stets am höchsten; mit der Anhäufung von Methylgruppen fällt der Kochpunkt. Bemerkenswerth ist, dass die niedriger kochenden Isomeren ein grösseres specifisches Volum besitzen (B. **15**, 2571). 3. Die ungesättigten Verbindungen kochen etwas höher als die Grenzverbindungen. 4. Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Hydroxylgruppe erhöht den Kochpunkt um etwa 100°.

Der Zusammenhang zwischen den Kochtemperaturen und der chemischen Constitution der Verbindungen wird später bei den einzelnen Gruppen homologer Verbindungen näher erörtert werden.

5. Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Halogensubstitutionsproducte sind in Wasser sehr wenig löslich oder unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und in Aether, in denen auch die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen löslich sind.

Man benutzt die grössere Löslichkeit vieler organischer Verbindungen in dem mit Wasser nur in geringem Grade mischbaren Aether, um sie durch Ausschütteln mit Aether in einem Scheidetrichter ihren wässerigen Lösungen zu entziehen.

Je sauerstoffhaltiger ein Körper ist, um so leichter ist er in Wasser löslich, besonders dann, wenn mehrere Sauerstoffatome mit Wasserstoff verbunden, also als Hydroxylgruppen in der organischen Verbindung enthalten sind.

Von den homologen Reihen der Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren sind die Anfangsglieder in Wasser löslich, mit steigendem Kohlenstoffgehalt tritt der Kohlenwasserstoffcharakter in Beziehung auf die Löslichkeit mehr und mehr in den Vordergrund. Die Verbindungen werden schwerer und schwerer in Wasser löslich.

---

[1]) Ueber die Beziehung zwischen den Kochpunkten und der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bisher erkannt sind, s. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie, I. Band, 3. Abth. (1898), S. 535; ferner Menschutkin C. 1897 II, 1067.

Ausser Wasser, Alkohol und Aether kommen als Lösungsmittel für Kohlenstoffverbindungen noch in Betracht Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Methylal, Aceton, Eisessig, Essigester, Benzol, Toluol, Xylol, Anilin, Nitrobenzol u. a. m. Eine besondere Rolle spielt der Petrolaether aus amerikanischem Petroleum, zusammengesetzt aus niederen Paraffinen. Er dient sehr häufig dazu, um aus einer Lösung in einigen der genannten Lösungsmittel, die sich mit Petrolaether mischen, eine Kohlenstoffverbindung abzuscheiden, denn sehr viele organische Substanzen sind in Petrolaether schwer löslich oder unlöslich.

Die Löslichkeit einer Kohlenstoffverbindung ist eine von der Temperatur abhängige, also für eine bestimmte Temperatur constante Grösse, die öfter zum Identitätsnachweis benutzt wird.

Ueber Gesetzmässigkeit der Löslichkeitsverhältnisse isomerer Kohlenstoffverbindungen siehe Carnelley Phil. Mag. [6] **18**, 180; Carnelley u. Thomson J. ch. S. **53**, 801.

Apparat zur Bestimmung der Löslichkeit von V. Meyer B. **8**, 998; vgl. Köhler Z. anal. Ch. **18**, 239, B. **30**, 1752.

6. Optische Eigenschaften.

Farbe: Die meisten organischen Verbindungen sind farblos, manche gefärbt; so ist Jodoform gelb, Tetrajodkohlenstoff dunkelroth. Mit dem Vorhandensein gewisser Atomgruppen ist besonders bei aromatischen Verbindungen eine bestimmte Färbung verbunden, so sind die Nitroverbindungen mehr oder weniger intensiv gelb gefärbt, ebenso die Azoverbindungen orange bis roth u. s. w. (B. **27**, R. 20).

Farbstoffe: Technisch von der grössten Bedeutung ist die Eigenschaft zahlreicher gefärbter, fast ausschliesslich aromatischer Verbindungen, sich unmittelbar oder mittelbar mit Hülfe sog. Beizen mit der Pflanzen- und Thierfaser zu verbinden, sie zu färben.

Nach O. N. Witt ist eine aromatische Verbindung ein Farbstoff, wenn sie eine *chromophore* Gruppe: NO_2, N_2 u. a. m. enthält und ausserdem in das *Chromogen*, d. h. die mit einer chromophoren Gruppe versehene Substanz, eine Gruppe von saurem oder basischem Charakter eintritt, z. B. eine oder mehrere HO-, SO_3H-, CO_2H-Gruppen oder eine oder mehrere Amidogruppen (B. **9**, 522).

Fluorescenz: Ebenso wie die Farbe wird auch die Fluorescenz organischer Verbindungen durch die Anwesenheit ganz bestimmter Atomgruppen »*Fluorophore*« in ihren Molecülen bedingt (R. Meyer B. **31**, 510; C. 1900 II, 308).

a) **Lichtbrechung.** Wie alle durchsichtigen Substanzen haben auch die Kohlenstoffverbindungen ein verschiedenes Lichtbrechungsvermögen.

Der *Brechungscoëfficient*, *Brechungsindex* oder *Brechungsquotient* (n) gibt für homogenes Licht, das aus einem Medium 1 in ein Medium 2 übertritt, das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten v_1 und v_2 in den beiden Medien an: $n = \frac{v_1}{v_2}$. Für einfachbrechende Medien, die nach allen Richtungen

gleiches optisches Verhalten zeigen (also nicht für die meisten Krystalle), ist n unabhängig von der Richtung des einfallenden Lichtes, so dass, wenn i und r Einfalls- und Brechungswinkel sind:

$$n = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin i}{\sin r}$$

eine constante Zahl für Licht einer bestimmten Wellenlänge wird.

Specifisches Brechungsvermögen oder die *Brechungsconstante*. Der Brechungsindex (n) ändert sich mit der Temperatur, mithin auch mit dem specifischen Gewicht der Flüssigkeit. Die Beziehung dieser Grössen zu einander wird wenigstens angenähert durch die Gleichung:

$$\frac{n-1}{d} = \text{const.} \quad \text{oder} \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const.}^1)$$

(Gladstone's Formel) n-Formel — (Lorenz-Lorentz's Formel) n^2-Formel

ausgedrückt, in welcher d das spec. Gewicht der Flüssigkeit, bestimmt bei derselben Temperatur wie der Brechungsindex, bedeutet. Diese Constante wird das *specifische Brechungsvermögen* oder die *Brechungsconstante* genannt (B. **15**, 1031; **19**, 2761); sie ist für jede Temperatur nahezu constant.

Molecularbrechungsvermögen oder *Molecularrefraction* nennt man das mit dem Moleculargewicht P einer Substanz multiplicirte specifische Brechungsvermögen und bezeichnet dieselbe mit M oder $\mathfrak{M}$, je nachdem man der Rechnung die Gladstone'sche oder n^2-Formel zu Grunde legt, also

$$M = \frac{n-1}{d} \cdot P \qquad \mathfrak{M} = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \cdot P.$$

Welcher von beiden Formeln man sich zur Erörterung stöchiometrischer Fragen bedient, ist gleichgültig, so lange es sich, wie meist in der Chemie, um Vergleichung flüssiger Substanzen handelt. Beim Vergleich von Flüssigkeiten mit ihren Dämpfen hat man ausschliesslich die n^2-Formel zu verwenden, auch für aromatische Körper ist die letztere zweckmässiger.

Die Molecularrefraction einer flüssigen Kohlenstoffverbindung ist gleich der Summe der Atomrefractionen (r, r', r'') der Elemente:

$$M = ar + br' + cr''.$$

a, b, c . . bedeuten die Anzahl der Elementaratome in der Verbindung. Man ermittelt diese Atomrefractionen aus den empirisch gefundenen Molecularrefractionen in ähnlicher Weise wie die Atomvolume aus den Molecularvolumen. Während man früher annahm, dass jedem Element in seinen Verbindungen nur *eine* Atomrefraction zukommt, haben spätere Untersuchungen ergeben, dass nur die einwerthigen Elemente eine constante Atomrefraction besitzen, während die Atomrefraction der mehrwerthigen Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel, Kohlenstoff, durch ihre Bindungsweise beeinflusst ist. Insbesondere bewirkt das Vorhandensein von

[1]) Vgl. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie I. Band, 3. Abth. (1898), sechstes Kapitel, S. 567.

mehrfachen Kohlenstoffbindungen eine Erhöhung der Molecularrefraction um einen constanten Betrag, der für jede Kohlenstoffdoppelbindung nach der n-Formel berechnet 2,4, nach der n^2-Formel 1,84 beträgt. Die Erhöhung der Molecularbrechung durch eine dreifache Kohlenstoffbindung beläuft sich nach letzterer Formel auf annähernd 2,2.

Man bestimmt die Brechung entweder für die gelbe Natriumlinie (D des Sonnenspectrums) oder für die rothe Wasserstofflinie II*a* (C des Sonnenspectrums). Diese Werthe sind noch behaftet mit dem störenden Einfluss der »*Dispersion*«; einen hiervon unberührten, also dispersionsfreien Brechungsexponenten mittelst einer Dispersionsformel einwandfrei zu berechnen ist jedoch bis jetzt nicht gelungen. Die aus der *beobachteten* Brechung und Dichte nach obigen Formeln ermittelte Molecularrefraction ist dann zu vergleichen mit der *berechneten* Molecularrefraction, wie sie sich durch einfaches Summiren der in nachstehender Tabelle verzeichneten Mittelwerthe der Atomrefractionen ergibt.

		Gladstone's Formel		Lorenz's Formel	
		r_α	r_D	r_α	r_D
Kohlenstoff in einfacher Bindung . .	C′	5,00	4,71	2,365	2,501
Wasserstoff	H	1,30	1,47	1,103	1,051
Hydroxylsauerstoff	O′	2,80	2,65	1,506	1,521
Aethersauerstoff	O<			1,655	1,683
Carbonylsauerstoff	O″	3,40	3,33	2,328	2,287
Chlor	Cl	9,79	10,05	6,014	5,998
Brom	Br	15,34	15,34	8,863	8,927
Jod	J	24,87	25,01	13,808	14,12
Aethylenbindung	=	2,4	2,64	1,836	1,71
Acetylenbindung	≡	—	—	2,22	—

Die Atomrefraction des Stickstoffs in seinen verschiedenen Bindungsformen ist von Brühl eingehend bearbeitet worden, jedoch sind die betreffenden Untersuchungen noch nicht vollständig abgeschlossen.

Es ist daher klar, dass man durch solche Vergleichungen wichtige Aufschlüsse erhält über die Bindungsweise der Atome in dem Molecül einer Kohlenstoffverbindung. So zeigt ein Ueberschuss der beobachteten Molecularbrechung über die berechnete auf das Bestehen doppelter Bindungen hin. Die um $3 \times 1{,}78 = 5{,}34$ Einheiten grössere Molecularrefraction der Benzolkörper spricht für das aus chemischen Gründen angenommene Bestehen von 3 zweiwerthigen Kohlenstoffbindungen im Benzolkern. In der Terpenchemie lässt sich der Uebergang einer Ringbindung in eine offene Kette mit Doppelbindung verfolgen (B. **20**, 2288; **22**, 2736;

23, 855; **24**, 656, 2450; **25**, 2638). Bei manchen von Laar als tautomer bezeichneten Körpern lässt sich entscheiden, ob Enol- oder Ketoform vorliegt (B. **25**, 366, 3078). Indessen haben die obigen Gesetzmässigkeiten meist nur für Körper von geringem Dispersions- oder Zerstreuungsvermögen (wie die Fettkörper) genaue Geltung; bei Substanzen, die eine stärkere Dispersion besitzen als der Zimmtalkohol, ist die Molecularrefraction nicht mehr ohne weiteres zu Constitutionsbestimmungen geeignet (B. **19**, 2746; **24**, 1823).

Ueber die Verwendung der *Moleculardispersion* der Körper, d. h. der Differenz ihrer etwa für den blauen und rothen Wasserstoffstrahl gemessenen Molecularrefractionen, zur Erörterung stöchiometrischer Fragen s. Brühl, Z. physik. Ch. **7**, 140.

Zu einer ausserordentlich rasch ausführbaren Beobachtung wurde die Bestimmung des Brechungsvermögens durch die Einführung des Abbé'schen »*Totalrefractometers*« und des »*Totalreflectometers*« von Pulfrich, welches bei genügender Genauigkeit viel bequemer als ein Spectrometer zu handhaben ist (Z. physik. Ch. **18**, 294; B. **24**, 286).

b) **Dielectricitätsconstante.** Die electrostatische Kraftwirkung, welche zwei electrische Körper von constanter Ladung auf einander ausüben, ändert sich je nach der Natur des nichtleitenden, »dielectrischen« Mediums, welches die Körper von einander trennt. Setzt man diese Wirkung in Luft gleich Eins, so liefert die unter gleichen Umständen in einem andern Medium angestellte Messung die »*Dielectricitätsconstante*« dieses Mediums. Für zahlreiche Kohlenstoffverbindungen ist diese, gewöhnlich mit k bezeichnete Verhältnisszahl ermittelt worden.[1]) Sie beträgt z. B. für

	k		k
Gase und Dämpfe	ca. 1,0	Fette Säuren	ca. 2,6—7,0
Flüssige Kohlenwasserstoffe	2,0—2,5	Fettsäureester	5—9
Schwefelkohlenstoff	2,6	Fettalkohole	16—35
Aethyläther	4,5	Wasser	80.

Nach der electromagnetischen Lichttheorie, welche Lichtschwingungen und electromagnetische Schwingungen als Bewegungen gleicher Art, nur als verschieden bezüglich ihrer Wellenlänge, auffasst, ist $\sqrt{k} = n_\infty$, dem auf unendlich lange Wellen bezogenen Brechungsexponenten. Durch Ermittelung der Dielectricitätsconstante erhalten wir also unmittelbar einen dispersionsfreien Brechungsexponenten, und die der Lorenz'schen Formel (S. 64) analoge Formel

$$P\frac{k-1}{k+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{const.}$$

liefert die electrische Molecularrefraction.

Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen[2]) haben im Allgemeinen geringe Uebereinstimmung der so ermittelten Werthe mit den auf optischem Wege gewonnenen ergeben. Während (siehe oben) die optische Molecularrefraction sich, wenigstens bei Verbindungen ähnlicher Constitution, als eine

[1]) Ueber Methoden zur Messung derselben für chemische Zwecke siehe Nernst Z. physik. Ch. **14**, 622; **24**, 21; Wied. A. **57**, 215; **60**, 600; Drude Z. physik. Ch. **23**, 267.

[2]) Landolt und Jahn Z. physik. Ch. **10**, 289. Vgl. auch Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. der Chemie I, 3. Abth. 1898. S. 650.

mehr oder weniger additive Eigenschaft erweist, lässt die electrische Molecularrefraction selbst geringfügige Constitutionsverschiedenheiten der einzelnen Körper deutlich hervortreten. Es kann daher in diesem Falle von einer Berechnung von »Atomrefractionen« u. s. w. nicht die Rede sein, wohl aber vermag die electrische Refraction zur Verfolgung und Aufdeckung von Constitutionsunterschieden wichtige Dienste zu leisten. Dies zeigt sich auch an einer unter Umständen auftretenden Begleiterscheinung derselben, der *anomalen* electrischen *Absorption*, d. h. der theilweisen Umwandlung der electrischen Energie in Wärmeenergie. Fast alle nichtleitenden Kohlenstoffverbindungen, die diese Absorption aufweisen, besitzen Hydroxylgruppen im Molecül; auf Grund dieser Wahrnehmung hat man durch Absorptionsmessung Vorhandensein und gegenseitige Umwandlung von Keto- und Enolformen nachweisen können.[1]) — Die noch in ihren Anfängen stehende Forschung auf diesem Gebiet wird bei weiterem Fortschreiten unzweifelhaft wichtige Ergebnisse liefern.

Die Dämpfe mancher Gruppen aliphatischer und besonders aromatischer Substanzen absorbiren unter gewöhnlichem Druck *Tesla*-Ströme und verwandeln sie in Licht, so z. B. die primären aromatischen Amine, ferner einfache aliphatische Aldehyde und Ketone, bei denen die Keto-Gruppe der Träger der Luminiscenz zu sein scheint, wenigstens leuchten weder Paraldehyd- noch Acetaldämpfe (H. Kauffmann B. **35**, 473).

c) **Optisches Drehungsvermögen**[2]), **Ablenkung der Polarisationsebene durch flüssige oder gelöste Kohlenstoffverbindungen.** 1815 entdeckte Biot, dass eine Menge in der Natur vorkommender organischer Substanzen die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen vermögen, z. B. Terpentinöl, Lösungen von Zucker, Kampher und Weinsäure. Er stellte 1817 fest, dass auch die Terpentinöldämpfe diese Eigenschaft haben, und schloss daraus, dass die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu drehen, eine Eigenschaft der chemischen Molecüle sei. *Optisch active Kohlenstoffverbindungen* nennt man, wie oben (S. 35) bereits erwähnt, derartige Kohlenstoffverbindungen, welche die Eigenschaft haben, die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen.

Specifisches Drehungsvermögen [α]. Die Drehung (der Winkel α) ist proportional der Länge l der drehenden Schicht (üblicher Weise in Decimetern ausgedrückt), daher ist der Ausdruck $\frac{\alpha}{l}$ eine constante Grösse. Um aber Substanzen von verschiedener Dichte, von denen auf die gleiche Schicht sehr ungleiche Massen kommen, miteinander vergleichen zu können, muss man dieselben auf die gleiche Dichte beziehen und daher die Drehung durch das spec. Gewicht d der Substanz bei einer bestimmten Temperatur dividiren. Man nennt den Quotienten [α] das *specifische Drehungsvermögen:*

$$[\alpha]_D \text{ oder } [\alpha]_j = \frac{\alpha}{l \cdot d};$$

[1]) Drude B. **30**, 940; Z. physik. Ch. **23**, 308, 318.

[2]) Landolt: Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen und die praktische Anwendung desselben, 2. Aufl. Braunschweig 1898.

$[\alpha]_D$ nennt man das specifische Drehungsvermögen für die Natriumlinie D, $[\alpha]_j$ das specifische Drehungsvermögen für die »Uebergangsfarbe«, gelbes Licht von mittlerer Wellenlänge.

Für feste active Substanzen, die in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst sind, ändert sich der Ausdruck für $[\alpha]$ in:

$$[\alpha] = \frac{\alpha . 100}{l . d . p}.$$

In diesem Ausdruck bedeutet d das spec. Gew. der Lösung, p die Menge der Substanz in Grammen in 100 g der Lösung.

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz bei einer bestimmten Temperatur eine constante Grösse; sie variirt aber mit der Temperatur und wird ferner durch die Natur, wie auch durch die Menge des Lösungsmittels beeinflusst. Es muss daher bei der Angabe des specif. Drehungsvermögens von gelösten Substanzen stets auch die Temperatur und der Procentgehalt der Lösung angegeben werden. Indem man durch Untersuchung einer Anzahl von Lösungen verschiedener Concentration den Einfluss des Lösungsmittels feststellt, kann man die wahre specifische Rotation, d. h. die Drehungsconstante der Substanz im amorphen festen Zustande durch Extrapolation mit ziemlicher Annäherung berechnen (A. **189**, 311), jedoch nur dann, wenn die absolute Löslichkeit der Substanz genügend gross ist.

In manchen Fällen bewirken neben dem Lösungsmittel auch andere Substanzen: Salze u. s. w. Aenderungen der Drehung. Besonders erhöht sich die Drehung activer Körper, welche alkoholische Hydroxylgruppen enthalten (Weinsäure, Aepfelsäure, Mandelsäure u. a. m.) ausserordentlich stark durch Zusatz von alkalischen Boraten, Molybdaten, Wolframaten, Uranaten. Diese jedenfalls auf Bildung complexer Verbindungen beruhende Erscheinung kann manchmal praktisch verwerthet werden, um in Lösungen, welche wegen zu schwacher Concentration oder zu geringer Eigendrehung der gelösten activen Substanz anscheinend inactiv sind, die Drehung messbar hervortreten zu lassen (Landolt a. a. O. S. 220, Walden B. **30**, 2889).

Moleculares Drehungsvermögen nennt man das Product aus dem specif. Drehungsvermögen $[\alpha]$ und dem Moleculargewicht P. Da diese Zahlen meist sehr gross werden, benutzt man den hundertsten Theil der Moleculargewichte und hat:

$$[M] = \frac{P . [\alpha]}{100}.$$

Ueber den Einfluss inactiver Substanzen auf das Drehungsvermögen s. B. **21**, 191, 2586, 2599; **23**, 3570.

Die zweckmässigsten Apparate zur Bestimmung der Drehung sind in dem oben angezogenen Werk von Landolt besprochen (s. S. 67, Anm.).

Pasteur zeigte 1848 zuerst, dass bei optisch activen Kohlenstoffverbindungen, wie der Weinsäure und ihren Salzen, das Drehungsvermögen meist im Zusammenhang mit der Krystallform steht und gewöhnlich von dem Auftreten hemiëdrischer Flächen begleitet ist. Bei der Besprechung der stereochemischen oder raumchemischen Theorie wurde bereits auseinandergesetzt, dass schon Pasteur den asymmetrischen Bau der Molecüle optisch activer Kohlenstoffverbindungen als die Ursache dieser merkwürdigen Wirkung auf das polarisirte Licht ansah. Nach der von van 't Hoff und Le Bel in die Wissenschaft eingeführten *Hypothese* ist die optische Activität einer organischen Verbindung an das Vorhandensein eines »*asymmetrischen Kohlenstoffatoms*« geknüpft (S. 36).

So weit untersucht, enthalten in der That sämtliche optisch active Kohlenstoffverbindungen ein oder mehrere asymmetrische Kohlenstoffatome. Aber zahlreiche Verbindungen, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, sind flüssig oder in Lösung ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, sei es dass sich zwei *entgegengesetzt*, aber *gleichviel drehende* Molecüle mit einander zu dem Molecül einer physikalisch polymeren Verbindung vereinigt haben, wie bei der inactiven Milchsäure, der inactiven Aepfelsäure, dem inactiven Asparagin, der inactiven Asparaginsäure, der Traubensäure u. a. m., oder dass die eine Hälfte des Molecüls die durch die andere Hälfte des Molecüls hervorgebrachte Drehung aufhebt, wie bei der Mesoweinsäure. Ferner ist es erwiesen, dass bei der Umwandlung von activen Körpern in andere Derivate die Activität erhalten bleibt, so lange in letzteren noch asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten sind; schwindet die Asymmetrie, so werden die Derivate inactiv. Aus den zwei activen Weinsäuren entstehen zwei active Aepfelsäuren, aus dem activen Asparagin entstehen active Asparaginsäure, active Aepfelsäure u. s. w., während die durch weitere Reduction zu erhaltende symmetrische Bernsteinsäure inactiv ist.

Führt man *verschiedenartige* Gruppen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in ein Molecül ein, so überlagern sich, wie besonders Guye (C. r. **119**, 953; **120**, 632; **121**, 827; **122**, 932) und Walden (Z. physik. Ch. **17**, 721) nachwiesen, ihre optischen Wirkungen, und die Gesammtdrehung ist gleich der algebraïschen Summe derselben.

Die gegenseitige Umwandlung optischer Antipoden ist in folgender Weise bei den Aepfelsäuren erreicht worden: l-Aepfelsäureester gibt mit PCl_5: d-Chlorbernsteinsäureester, die d-Chlorbernsteinsäure geht mit Silberoxyd in d-Aepfelsäure über. Umgekehrt gibt d-Aepfelsäureester mit PCl_5 l-Chlorbernsteinsäureester und die l-Chlorbernsteinsäure: l-Aepfelsäure. Aehnlich liefert l-Brom- oder l-Chlor-bernsteinsäure mit methylalkoholischem Ammoniak d-Amino-bernsteinsäure, die mit Baryumhydroxyd in d-Aepfelsäure übergeht. Verwendet man endlich bei halogensubstituirten activen Bernsteinsäuren behufs Ersatz des Halogenatoms durch die Hydroxylgruppe anstatt Silberoxyd Kalilauge, so entsteht nicht, wie bei Silberoxyd, die Oxysäure *derselben*, sondern diejenige *entgegengesetzter* Drehrichtung (Walden B. **30**, 3146).

Bis jetzt ist es nicht gelungen, eine optisch active Kohlenstoffverbindung unmittelbar darzustellen. Die aus inactiven Substanzen künstlich dargestellten asymmetrischen Verbindungen sind inactiv. Es erklärt sich dies daraus, dass dabei beide Modificationen in gleichgrossen Mengen gebildet werden und das Bestreben besitzen zu den inactiven, physikalisch polymeren Molecülen zusammenzutreten.

Racemkörper: Solche aus der Vereinigung der beiden optischen Antipoden hervorgegangenen inactiven Substanzen pflegt man nach der typischen Verbindung dieser Art, der Traubensäure, acidum racemicum, allgemein als »*racemische*« Körper zu bezeichnen. Sie unterscheiden sich von ihren Componenten ausser durch ihre Inactivität hauptsächlich durch die Krystallform, indem sie in Krystallgruppen krystallisiren, die keine enantiomorphen Formen aufweisen. Die Dichte der Racemkörper ist meist grösser, ihre Löslichkeit meist kleiner, als die der entsprechenden activen Substanzen, jedoch durchaus nicht in allen Fällen; ebenso gilt über die Lage des Schmelzpunktes keine allgemeine Regel.

Entzieht sich also, wie häufig, die Krystallform der inactiven Substanz der genauen Beobachtung und liegt zugleich der Schmelzpunkt derselben niedriger als der ihrer optisch activen Componenten, so können sich Zweifel erheben, ob sie ein wirkliches Racemat darstellt oder ein Conglomerat aequimolecularer

Mengen der betreffenden optischen Antipoden. Man entscheidet diese Frage durch Bestimmung des Schmelzpunktes, nachdem dem inactiven Körper eine kleine Menge eines seiner drehenden Componenten zugesetzt wurde, dann durch Ermittelung der Zusammensetzung und des optischen Verhaltens von an inactiven Körpern einerseits, an einem Gemenge derselben mit je einer activen Componente andererseits gesättigten Lösungen. Bewirken Zusätze der activen Componenten ein Sinken des Schmelzpunktes des inactiven Körpers, eine Aenderung der Concentration und ein Activwerden der entsprechend gesättigten Lösung, so liegt ein Racemkörper vor; steigt jedoch durch die Zusätze der Schmelzpunkt, während andererseits Concentration und Inactivität der gesättigten Lösung ungeändert bestehen bleiben, so war der inactive Körper ein Conglomerat.

Die Bildung der Racemkörper hängt andererseits von der Temperatur ab. Eine Substanz kann also oberhalb oder unterhalb der »*Umwandlungstemperatur*« einmal einen Racemkörper, einmal ein Gemisch der enantiomorphen Formen darstellen. Das Ergebniss der beschriebenen Versuche gilt demnach immer nur für die Temperatur, bei welcher dieselben angestellt wurden und zur Erlangung einer vollständigen Uebersicht sind Versuchsreihen in grösserem Temperaturintervall erforderlich.

Die gegebenen practischen Regeln selbst sind zum Theil unmittelbare Folgerungen der das ganze Gebiet der heterogenen Gleichgewichte umfassenden Gibbs'schen *Phasenregel* (vgl. u. A. van 't Hoff B. **31**, 528; Ladenburg B. **32**, 1822; Roozeboom Z. physik. Ch. **28**, 494; vgl. auch B. **33**, 1082).

Ueber »*pseudoracemische*« Mischkrystalle, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie, obwohl inactiv, die Krystallform der activen Formen, jedoch ohne hemiëdrische Flächen, besitzen, siehe Kipping und Pope J. ch. S. **71**, 989; **75**, 42.

Spaltung optisch inactiver Kohlenstoffverbindungen in ihre optisch activen Componenten. Auf mittelbare Weise lässt sich die Synthese optisch activer Kohlenstoffverbindungen verwirklichen, weil es möglich ist, optisch inactive asymmetrische Substanzen, deren Molecül aus einem rechts- und linksdrehenden Molecül zusammengesetzt ist, in ihre Bestandtheile zu zerlegen. Die nachstehenden Methoden 1, 2 und 5 zur Spaltung sind von Pasteur 1848 bei seiner Untersuchung der traubensauren Salze und der Traubensäure ermittelt worden. Die klassische Arbeit Pasteur's enthält die sicheren experimentellen Grundlagen für die Theorie der *Stereochemie* oder *Raumchemie* des Kohlenstoffs (S. 36).

1. Methode, beruht auf der Spaltung durch Krystallisation. Die betreffende Substanz selbst oder Verbindungen derselben mit optisch inactiven Körpern wird bei verschiedenen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln zur Krystallisation gebracht. Gegebenenfalls gelingt es, zwei Körper mit enantiomorpher Hemiëdrie durch Auslesen von einander zu trennen. So erhält man aus einer Lösung von traubensaurem Natriumammonium unter 28° hemiëdrische Krystalle von rechts- und linksweinsaurem Natriumammonium (B. **19**, 2148).

2. Methode, beruht auf der Bildung von Salzen mit optisch activen Substanzen. So hat schon Pasteur d- und l-Weinsäure durch ihre Chinicin- und Cinchonicinsalze trennen können, da diese, jetzt nicht mehr enantiomorph, sich durch verschiedene Löslichkeit unterscheiden und daher leicht getrennt werden können.

Die letztere Methode ist von Ladenburg zuerst verwendet worden, um *inactive Basen* zu spalten, indem er die Salze derselben mit einer activen Säure bereitete. Auf diese Weise gelang es ihm, synthetisches inactives Coniin

(α-n-Propylpiperidin) mittelst Rechtsweinsäure in seine optisch activen Componenten zu zerlegen und damit die völlige Synthese des ersten optisch activen Pflanzenalkaloïdes, des im Schierling vorkommenden *Coniins* (s. dieses) zu bewirken.

Bei der Zerlegung von Racemkörpern durch Vereinigung derselben mit activen Substanzen tritt nicht immer sofortige Spaltung und daran anschliessend Ausscheidung der schwerlöslichsten der entstandenen neuen Verbindungen ein; unter Umständen vereinigt sich der Racemkörper auch als solcher mit der activen Zusatzsubstanz zu einer »*halbracemischen*« Verbindung (z. B. traubensaures Strychnin), die dann ihrerseits bei einem bestimmten Temperaturpunkt in die Verbindungen der activen Componenten zerlegt wird (Ladenburg B. **81**, 1969; **32**, 50).

3. Methode, beruht auf dem chemisch verschiedenen Verhalten der esterartigen Verbindungen activer Componenten eines racemischen Körpers mit einem optisch activen zweiten Körper. Aus dem l-Mentholester der racemischen Mandelsäure wird z. B. durch schrittweise Verseifung zuerst der d-Mandelsäureester des Menthols verseift (B. **33**, 208).

4. Methode. Mit Enzymen, wie Maltase oder Emulsin sind racemische Glycoside gespalten worden (E. Fischer B. **28**, 1429).

5. Methode. Bringt man in der wässerigen Lösung einer inactiven spaltbaren Kohlenstoffverbindung die geeigneten Spross- oder Spaltpilze, namentlich Pinselschimmel: Penicillium glaucum, zum Wachsen, so wird die eine active Modification durch die Lebensthätigkeit des Pilzes zerstört:

aus *Traubensäure* entsteht *Linksweinsäure*,
aus *inactivem Amylalkohol: Rechtsamylalkohol*,
aus *Methylpropylcarbinol: Linksmethylpropylcarbinol*,
aus *Propylenglycol: Linkspropylenglycol* u. s. w.

Von derselben optisch inactiven Substanz lässt der eine Pilz die eine, ein anderer Pilz die andere Modification unverändert:

aus *synthetischer inactiver Mandelsäure* wird durch Penicillium glaucum oder Bacterium termo: *Rechtsmandelsäure*, durch Saccharomyces ellipsoïdeus oder Schizomyceten: *Linksmandelsäure* gebildet.

Die vollständige Literatur über die Spaltungen racemischer Formen s. Landolt: Optisches Drehungsvermögen u. s. w. 2. Aufl. 1898. S. 86.

Kohlenstoffverbindungen, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, hat man mit Hilfe dieser Methoden nicht zu spalten vermocht (A. **239**, 164; B. **18**, 1394).

Umwandlung optisch activer Substanzen in ihre optisch inactiven Modificationen. Während sich die löslichen Salze optisch inactiver spaltbarer Kohlenstoffverbindungen bei der Krystallisation unter den richtigen Temperaturbedingungen spalten lassen, vereinigen sich andrerseits manche wieder zu dem Salz der inactiven Verbindung, besonders wenn letzteres schwer löslich ist. Lösungen von links- und rechtsweinsaurem Calcium geben beim Vermischen einen Niederschlag des schwerer löslichen traubensauren Calciums. Die freien optisch activen Modificationen verbinden sich in Lösung und beim Vermischen meist sehr leicht zu der inactiven spaltbaren Modification z. B. Links- und Rechtsweinsäure zu Traubensäure. Ebenso verhalten sich die Ester dieser Säuren: Links- und Rechtsweinsäuremethylester vereinigen sich direct und in Lösung zu Traubensäuremethylester (B. **18**, 1397). Hierzu kommt noch, dass durch energische Reactionen oder durch Erhitzen die activen Formen leicht in die inactiven Formen umgewandelt werden, z. B. die Rechtsweinsäure beim

Erhitzen mit Wasser auf 175° in Traubensäure, auf 165° in Mesoweinsäure; Rechts- und Linksmandelsäure bei 180° in inactive Mandelsäure. Einige optisch active Halogensubstitutionsproducte von Carbonsäuren erleiden Autoracemisirung auch bei gewöhnlicher Temperatur (B. **31**, 1416).

Dem entsprechend entstehen durch Zersetzung der Eiweissstoffe beim Erhitzen mit Baryt inactives Leucin, Tyrosin und Glutamin, während durch Salzsäure bei einer niederen Temperatur die activen Formen gebildet werden (B. **18**, 388). Ueber einen Versuch den Uebergang optisch activer Substanzen in ihre inactiven Modificationen zu erklären s. A. Werner, R. Meyer's J. **1**, 130.

Ueber den Einfluss der chemischen Constitution der Kohlenstoffverbindungen auf Richtung und Aenderung ihres Drehungsvermögens stellte Philippe A. Guye Betrachtungen an, indem er die Aenderung der *Massen* der mit den asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen vier verschiedenartigen Atome oder Atomgruppen und die dadurch bewirkten Schwerpunktsverschiebungen der Molecüle berücksichtigte: Étude sur la dissymétrie moléculaire: Arch. d. scienc. physik. et nat. [3] **26**, 97, Genève 1891; vgl. Bull. soc. ch. 1896, 177. Seine Annahmen haben sich jedoch in vielen Fällen als nicht ausreichend zur Erklärung der Erscheinungen erwiesen.

d) **Magnetisches Drehungsvermögen.**[1]) 1846 entdeckte Faraday, dass durchsichtige, isotrope, optisch inactive Körper die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes zu drehen vermögen, wenn man eine Säule derselben in ein magnetisches Feld bringt, z. B. von einem electrischen Strom umkreisen lässt. Die Drehung dauert nur so lange wie die magnetische Einwirkung, und dies unterscheidet das magnetische Drehungsvermögen von dem Rotationsvermögen optisch activer Kohlenstoffverbindungen; auch kehrt es sich um mit Umkehrung der Magnetpole.

Specifisches magnetisches Drehungsvermögen heisst die Grösse der Drehung, welche die Polarisationsebene eines Lichtstrahles erfährt, wenn derselbe durch eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke, die sich unter dem Einfluss eines Magneten befindet, hindurchgeht. Als Einheit dient die Drehung, welche eine Wasserschicht von gleichhoher Temperatur und gleichgrosser Dicke in demselben magnetischen Felde hervorbringen würde.

Moleculares magnetisches Drehungsvermögen. Das moleculare magnetische Drehungsvermögen gibt die Grösse der Drehung durch Flüssigkeitsschichten an, deren Dicke so gewählt ist, dass sie bei gleichem Querschnitt je ein Molecargewicht enthalten würden; als Einheit kann dabei wieder das moleculare Drehungsvermögen des Wassers dienen.

Mit der Aufsuchung der Beziehungen des magnetischen Drehungsvermögens zur Constitution der Kohlenstoffverbindungen hat sich in ausgedehntem Maasse W. H. Perkin sen. beschäftigt. Bei vielen Gruppen von Kohlenstoffverbindungen, bei aliphatischen und aromatischen, liessen sich Zahlenbeziehungen zwischen Drehungszuwachs und Zusammensetzungsunterschied feststellen (C. 1900 I, 797; 1902 I, 621).

7. Electrische Leitfähigkeit.

Körper, welche den electrischen Strom zu leiten vermögen, thun dies entweder ohne eine andere Veränderung als Temperatur-

[1]) Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie I. Band, 3. Abth., 9. Kapitel (1898) S. 793.

erhöhung zu erfahren, dann heissen sie Leiter erster Klasse, oder sie werden durch den Strom in ihre Bestandtheile, Jonen, zerlegt und gehören zu den Leitern zweiter Klasse, den *Electrolyten*. Je grösser die Leitfähigkeit eines Körpers, um so geringer ist der Widerstand, den er dem Durchgang des Stromes entgegensetzt, der Leitungswiderstand ist der Leitfähigkeit umgekehrt proportional. Die Einheit des Leitungswiderstandes ist das Ohm d. h der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1,06 Meter Länge und 1 Quadratmillimeter Querschnitt bei 0^0 C.

Die Untersuchungen von Ostwald haben ergeben, dass die Leitfähigkeit der Electrolyte in naher Beziehung zur chemischen Affinität steht und ein directes Maass der chemischen Affinität der Säuren und Basen darstellt; es hat daher die Bestimmung der Leitfähigkeit der Electrolyte (in wässeriger Lösung), zu denen auch alle organischen Säuren und ihre Salze gehören, ein wesentliches Interesse auch für die Kohlenstoffverbindungen.

Die einfache und genaue Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit der Electrolyte, die auch Ostwald (J. pr. Ch. **32**, 300; **33**, 352; Z. physik. Ch. **2**, 561) benutzte, ist von Fr. Kohlrausch (Wied. A. **6**, 1) angegeben worden (vgl. C. 1900 I, 577). Sie beruht auf der Anwendung von, etwa durch eine Inductionsspirale erzeugten, Wechselströmen, hierdurch wird der störende Einfluss der galvanischen Polarisation an den Electroden beseitigt.

Bei Bestimmung der Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen gibt man die Concentration nicht durch den Procentgehalt, sondern (da die Leitung durch die äquivalenten Jonen vermittelt wird) durch die Anzahl der Gramm-Molecüle oder Gramm-Aequivalente des gelösten Stoffes in der Volumeinheit (Liter) der Lösung an. Man nennt diesen Werth die moleculare oder aequivalente Leitfähigkeit der Substanz (Z. physik. Ch. **2**, 567)[1]).

Das grösste moleculare Leitvermögen besitzen die starken Säuren, sodann die Aetzalkalien und die Salze der Alkalien; die meisten organischen Säuren dagegen (wie die Essigsäure) sind in freiem Zustande schlechte Leiter, während sie in ihren Alkalisalzen sich der Leitfähigkeit der Salze der starken Säuren nähern. Die *moleculare* Leitfähigkeit fast aller untersuchten Salze (nicht Säuren) wächst in sehr verdünnter Lösung um etwa 2 Procent ihres Werthes für eine Temperaturzunahme von 1^0 C. Ferner wächst die moleculare Leitfähigkeit mit zunehmender Verdünnung, und zwar bei den schlechten Leitern weit

[1]) In ihrem Buche: »Das Leitungsvermögen der Electrolyte« haben F. Kohlrausch und Holborn als Einheit das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm^2 Querschnitt den Widerstand von 1 Ohm besitzt. Hierdurch wird eine 10630 mal so grosse Leitfähigkeit als die oben gegebene eingeführt. Auch benutzen sie das Gramm-Aequivalent statt des Gramm-Molecüls und nehmen nicht das Liter, sondern das Cubikcentimeter als Volumeinheit.

rascher als bei den guten, und strebt bei beiden einem Maximalwerth zu, der bei den guten Leitern schon bei einer Verdünnung von etwa 1000 Litern auf das Grammenmolecül erreicht wird, während die schlechten Leiter (wie Essigsäure) sich ihm mit wachsender Verdünnung asymptotisch nähern und ihn erst bei unendlich grosser Verdünnung erreichen würden; daher kann das Maximum bei den letzteren praktisch nicht beobachtet werden.

Sehr bemerkenswerth ist die verschiedene Zunahme der molecularen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung bei den Alkalisalzen aller Säuren, und zwar sowohl der starken Säuren als auch der schwachen (zu denen die meisten organischen Säuren gehören), je nach ihrer Basicität. Diese Zunahme beträgt zwischen den Verdünnungen von 32 Liter und 1024 Liter auf das Aequivalent der Substanz bei den Natriumsalzen der einbasischen Säuren gegen 10—13 Einheiten, der zweibasischen gegen 20—25, der dreibasischen gegen 28—31, der vierbasischen gegen 40 und der fünfbasischen Säuren gegen 50 Einheiten.

Es bietet sich daher in der Ermittelung der Zunahme der Leitfähigkeit der Säuren in ihren Natriumsalzen ein Mittel zur Bestimmung der Basicität und mithin der Moleculargrösse der Säuren dar (Ostwald Z. physik. Ch. **1**, 74, 97; **2**, 901; Walden ibid. **1**, 530; **2**, 49).

Neutralisirt man eine beliebige Menge der zu prüfenden Säure mit $^1/_{32}$ n. Natronlauge und misst die Leitfähigkeit der so entstandenen Neutralsalzlösung unmittelbar und nachdem dieselbe auf das 32fache verdünnt wurde, so liefert der Unterschied dieser Leitfähigkeiten, dividirt durch 10 die Basicität der Säure.

Eine noch grössere Bedeutung hat die moleculare Leitfähigkeit erlangt durch die Deutung derselben als das Maass der Dissociation der Electrolyte, welche zugleich das Maass der Reactionsfähigkeit oder chemischen Affinität, zunächst der Säuren, Basen und Salze darstellt.

Nach der electrolytischen Dissociationstheorie von Arrhenius sind die Electrolyte in wässeriger Lösung mehr oder weniger in ihre Jonen zerlegt, wodurch die Abweichungen von den allgemeinen Gesetzen der Lösungen (beim osmotischen Druck, bei der Gefrierpunktserniedrigung u. s. w., s. S. 16) eine einfache Erklärung finden. Ebenso äussert sich die Dissociation auch in der molecularen Leitfähigkeit, welche auf dem Grade der Dissociation und der Wanderungsgeschwindigkeit der freien Jonen beruht und der Menge der freien Jonen direct proportional ist (B. **25**, 2989).

Die moleculare Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung und Dissociation zu und erreicht, wenn letztere vollendet ist, ihr Maximum (μ_∞). Der Dissociationsgrad (m) (oder der Bruchtheil der Electrolyten, der in Jonen gespalten ist) bei einer beliebigen Verdünnung ergibt sich aus dem Verhältniss der molecularen Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung (μ) zu der maximalen Leitfähigkeit (bei unendlicher Verdünnung):

$$m = \frac{\mu}{\mu_\infty}.$$

Letztere (μ_∞) kann bei den freien org. Säuren, die meist schlechte Leiter sind, nicht direct gemessen werden (s. oben); man ermittelt sie aus der moleculären Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze gemessen bei 25° C., indem man von dem Grenzwerthe der letzteren die Wanderungsgeschwindigkeit des Natriumions (49,2) abzieht und diejenige des Wasserstoffions (352) addirt.

Da mithin die moleculare Leitfähigkeit auf der Dissociation der Electrolyte in ihre Jonen beruht, so muss ihre Veränderung mit der Verdünnung der Lösung nach denselben Gesetzen erfolgen, wie die Dissociation der gasförmigen Körper, also nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung. Dieser Einfluss der Verdünnung oder des Volumen (v) auf die moleculare Leitfähigkeit oder den Dissociationsgrad (m) findet daher ihren Ausdruck in der Gleichung

$$\frac{m^2}{v(1-m)} = K,$$

welche das sog. Verdünnungsgesetz von Ostwald darstellt Z. physik. Ch. **2**, 36, 270). Dieses Gesetz hat durch die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten bei schwachen Säuren und Basen völlige Bestätigung gefunden (van 't Hoff Z. physik. Ch. **2**, 777; **3**, 198). Für starke Electrolyte, wie starke Säuren, starke Basen und die meisten Salze tritt an Stelle des obigen Ausdruckes die von Rudolphi, beziehungsweise van 't Hoff vorgeschlagene empirische Beziehung $\frac{m^2}{v(1-m)^2} = K$.

Die Grösse K hat für jede einbasische Säure bei allen Verdünnungen denselben Werth, ist daher für jede Säure eine characteristische Grösse und stellt das Maass ihrer chemischen Affinität dar. Die Bestimmung dieser Affinitätsconstanten von über 240 Säuren durch Ostwald hat ergeben, dass dieselben in nahen Beziehungen zu der Zusammensetzung und der Constitution der organischen Säuren stehen (Z. physik. Ch. **3**, 170, 241, 369). Literatur s. Walden Z. physik. Ch. **8**, 833. Affinitätsgrössen stereoisomerer Stickstoffverbindungen: Hantzsch und Miolati B. **25**, R. 844.

Anhang: Bestimmung von Affinitätscoëfficienten: Conrad, Hecht und Brückner Z. physik. Ch. **3**, 450; **4**, 273, 631; **5**, 289. Lellmann B. **22**, 2101; A. **260**, 269; **263**, 286; **270**, 204, 208; **274**, 121, 141, 156. Nernst, R. M. J. **2**, 31.

Die Verbrennungswärme der Kohlenstoffverbindungen.[1])

»Die Menge der bei irgend einem chemischen Vorgang entwickelten Wärme ist das Maass der gesammten, dabei geleisteten physikalischen und chemischen Arbeiten.« Für die organische Chemie ist die Bestimmung der Wärmemenge, die bei der vollständigen Verbrennung entwickelt wird, zur Bestimmung des Energieinhaltes der Kohlenstoffverbindungen allein geeignet.

[1]) Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen von Berthelot, deutsch von Siebert 1893. Grundriss der allgemeinen Thermochemie von Plank 1893. Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie von Hans Jahn, 2. Aufl. 1892. Grundriss der allgemeinen Chemie von Ostwald 1889. Mecanique chimique von Berthelot, Paris 1879.

Zur Bestimmung der Verbrennungswärme einer Kohlenstoffverbindung benutzt man die von Berthelot eingeführte Methode der Verbrennung mit Sauerstoff, der unter einem hohen Druck von etwa 25 Atmosphären steht. Die Operation wird in der sog. calorimetrischen Bombe, die innen mit Platin oder Emaille ausgekleidet ist, ausgeführt. Die Zündung erfolgt durch einen electrischen Funken oder durch die glühenden Verbrennungsproducte eines dünnen, durch einen electrischen Strom erhitzten Eisendrahtes.

Die Methode ist so scharf, dass sie dazu dienen kann, geringe Verunreinigungen in einer Kohlenstoffverbindung, deren Verbrennungswärme bekannt ist, festzustellen (J. pr. Ch. N. F. **48**, 452; f. angew. Ch. 1896, S. 486).

Auf Grund des Hess-Berthelot'schen Satzes: »Die Differenz der Verbrennungswärmen zweier chemisch äquivalenter Systeme ist gleich der Wärmeentwicklung, die dem Uebergang des einen Systems in das andere entspricht«, kann man aus der Verbrennungswärme einer Kohlenstoffverbindung die Bildungswärme berechnen. Man zieht die Verbrennungswärme der Kohlenstoffverbindung von der Summe der Verbrennungswärme ihrer Elemente ab.

Die Verbrennungswärme des Methans beträgt 211,9 Cal.,
die Verbrennungswärme des Diamantkohlenstoffs 94 Cal. und
die Verbrennungswärme des Wasserstoffs 69 Cal.

Da die vollständige Verbrennung des Methans nach der Gleichung:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

erfolgt, so erhält man die Bildungswärme des Methans bei constantem Druck zu 20,1 Cal.:

$$94 + 2 \cdot 69 - 211{,}9 = 20{,}1.$$

Mit der Ausbildung der Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärmen haben sich Favre und Silbermann, Thomsen, Stohmann und besonders Berthelot beschäftigt. Die Verbrennungswärme zahlreicher Kohlenstoffverbindungen bestimmte in dem letzten Jahrzehnt vor allem Stohmann, der eine übersichtliche Zusammenstellung der von 1852—1892 ermittelten Verbrennungswärmen organischer Verbindungen in der Z. f. physik. Ch. **6**, 334; **10**, 410 mitgetheilt hat.

Von den bis jetzt beobachteten Gesetzmässigkeiten seien die folgenden hervorgehoben. Bei den Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Olefinreihe entspricht der constanten Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 eine constante Zunahme der Verbrennungswärme von 158 Cal. Aehnliche Beziehungen finden sich in anderen homologen Reihen.

Die Verbrennungswärme der beiden isomeren Propylalkohole ist nahezu gleich, folglich ist bei gleichen Bindungsverhältnissen der Kohlenstoffatome die Stellungsisomerie ohne Einfluss auf die Bildungs- und Verbrennungswärme. Um so auffallender ist der Unterschied von 6 Cal. in den Verbrennungswärmen der Fumarsäure (320,1 Cal.) und der Maleïnsäure (326,3 Cal.), wenn man in

den beiden Säuren dieselben Bindungsverhältnisse annimmt, wie es die Anhänger der nur stereochemisch verschiedenen Structurformeln der Fumar- und Maleïnsäure (s. d.) thun.

Der Uebergang einer doppelten Bindung in zwei einfache, sowie einer dreifachen Bindung in drei einfache ist von einem namhaften Energieverlust begleitet. Bemerkenswerth ist das Verhältniss der Verbrennungswärmen aromatischer Substanzen zu ihren Hydrirungsproducten. Die Unterschiede der Verbrennungswärmen der Dihydro- und der entsprechenden unveränderten Benzolderivate ist beträchtlich grösser als der Unterschied der Verbrennungswärmen entsprechender Tetrahydro- und Dihydro-, sowie Hexahydro- und Tetrahydrobenzolderivate. Ueber die einander widersprechenden Schlüsse, die aus diesen Thatsachen auf die Bindungsweise der Kohlenstoffatome des Benzolringes gezogen wurden, s. A. **278**, 115; B. **27**, 1065; J. pr. Ch. N. F. **48**, 452; **49**, 453.

Die verschiedene Festigkeit des Tri-, Tetra- und Pentamethylenrings, die v. Baeyer auf die verschiedene Ringspannung zurückführt (vgl. die Einleitung in die carbocyclischen Verbindungen Bd. II), kommt ebenfalls in den Verbrennungswärmen zum Ausdruck, während zwischen Penta- und Hexamethylenring kein Unterschied aufzufinden war. Was die Grenzen der Verwerthbarkeit dieser Beobachtungen an den genannten carbocyclischen Verbindungen zu Constitutionsschlüssen angeht, so sei darauf hingewiesen, dass z. B. die Verbrennungswärme der Camphersäure die Annahme eines Tri- oder Tetramethylenringes ausschliesst, dagegen das Vorhandensein eines Penta- oder Hexamethylenringes im Campher befürwortet (J. pr. Ch. N. F. **45**, 475; A. **292**, 125).

Wirkung von Wärme, Licht und Electricität auf Kohlenstoffverbindungen.

1. Wirkung der Wärme.

Die am heftigsten aufeinander einwirkenden Substanzen reagiren selbst unter dem stärksten Druck, also der innigsten Berührung ihrer Molecüle, bei sehr niedrigen Temperaturen (Raoul Pictet: Arch. d. Scienc. physik. et nat. de Genève 1893) nicht mehr aufeinander. Immer ist eine bestimmte Temperatur für das Eintreten einer chemischen Wirkung nöthig. Die Heftigkeit einer Reaction, die Zeit, innerhalb der sie verläuft, hängt wesentlich von der Höhe der Temperatur der aufeinander wirkenden Substanzen ab, und daher ist die Ermittelung des Temperatur-Optimums eine für den Verlauf einer Reaction sehr wichtige Aufgabe. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die bei chemischen Vorgängen frei werdende Wärme häufig die anfängliche Reactionstemperatur rasch bis zur Zersetzungstemperatur steigert. In solchen Fällen hat man die Heftigkeit der Reaction zu brechen durch Abkühlung oder Anwendung indifferenter Verdünnungsmittel, in welchen die aufeinander reagirenden Substanzen vor der Reaction gelöst werden.

Wie sehr auch die Art und Weise der Wirkung von der Temperatur abhängig ist, zeigt besonders deutlich die Einwirkung von Chlor auf Toluol (s. d.) oder Methylbenzol. Bei gewöhnlicher Temperatur substituirt das Chlor Wasserstoff der Phenyl-, bei Kochtemperatur Wasserstoff der Methylgruppe des Toluols:

$$C_6H_5.CH_3 \xrightarrow{Cl_2} \begin{cases} \xrightarrow{\text{bei gew. Temp.}} C_6H_4Cl.CH_3 \\ \xrightarrow{\text{bei } 113^0-111^0} C_6H_5.CH_2Cl. \end{cases}$$

Zahlreiche ähnliche Beobachtungen sind bekannt.

Im Allgemeinen sind die Kohlenstoffverbindungen viel weniger beständig gegen Hitze als die anorganischen Verbindungen. Schon bei Besprechung der qualitativen Prüfung der organischen Verbindungen (S. 3) wurde erwähnt, dass viele Kohlenstoffverbindungen sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle zersetzen. Andere Kohlenstoffverbindungen lagern sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck um ohne Aenderung der Moleculargrösse, wieder andere polymerisiren sich. Die unter gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtigen Verbindungen zersetzen sich beim Leiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren oder durch Berührung mittelst eines durch einen electrischen Strom glühend gehaltenen Metalldrahts (C. 1901 II, 1042), und es entstehen meist unter theilweiser Verkohlung neue Verbindungen. Unter Abspaltung von Wasserstoff, Halogenen, Halogenwasserstoffsäuren, Wasser, Ammoniak treten häufig schon vorher miteinander gebundene Kohlenstoffatome in dichtere Bindung, vorher überhaupt nicht miteinander gebundene Kohlenstoffatome vereinigen sich oft unter Bildung carbocyclischer und heterocyclischer Verbindungen, es finden sog. *Pyrocondensationen* statt (B. **11**, 1214).

Im speciellen Theil dieses Lehrbuches werden wir derartigen Wirkungen der Wärme so häufig begegnen, dass es überflüssig erscheint an dieser Stelle Beispiele für die einzelnen Arten von Reactionen zusammenzustellen (vgl. Aethylalkohol und Chloroform).

Nur auf den Steinkohlentheer möge hier ausdrücklich hingewiesen werden, welcher die flüssigen bei der Zersetzung der Steinkohlen durch Hitze auftretenden Verbindungen enthält. In diesem für die Entwicklung der organischen Chemie sowohl in wissenschaftlicher als in technischer Richtung (Theerfarbenfabrikation) von der grössten Bedeutung gewordenen Ausgangsmaterial sind hauptsächlich in der Hitze beständige carbo- und heterocyclische Verbindungen enthalten, z. B.

	C_6H_6	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$
	Benzol	Naphtalin	Anthracen, Phenanthren
C_4H_4S	C_5H_5N	C_9H_7N	$C_{13}H_9N$
Thiophen	Pyridin	Chinolin u. Isochinolin	Acridin.

2. Wirkung des Lichtes.

Das Licht übt auf viele Kohlenstoffverbindungen eine mächtige Wirkung aus. Den in dieser Hinsicht aus der anorganischen Chemie bekannten Reactionen stellen sich ähnliche in dem Gebiete der organischen Chemie zur Seite.

Das Licht vermag die Spaltung, die Umsetzung, die Umlagerung und die Synthese von Kohlenstoffverbindungen zu veranlassen. Wie die Halogenverbindungen des Silbers unter Silberabscheidung zerfallen, so werden durch das Licht z. B. die *Jodalkyle* allmählich zerlegt, Jod wird abgeschieden und die vorher farblosen Flüssigkeiten werden erst gelb, schliesslich dunkelbraun gefärbt. *Aethylquecksilberjodid* zerfällt in Quecksilberjodür und Butan. Aber auch zahlreiche andere Kohlenstoffverbindungen werden erfahrungsgemäss mehr oder weniger rasch zersetzt, wenn man sie dem Sonnenlicht aussetzt. Derartige Körper müssen im Dunkeln oder in aus braunem Glase angefertigten Gefässen aufbewahrt werden, welche die chemisch wirksamen Strahlen des Sonnenlichtes absorbiren. Technisch von besonderer Wichtigkeit ist es, wenn ein organischer Farbstoff dem Sonnenlicht widersteht, die meisten sind nicht »*lichtecht*«, sie werden gebleicht.

Von den durch Sonnenlicht verursachten Zersetzungsreactionen sei noch die Umwandlung hervorgehoben, welche eine mit Uranoxydsalz versetzte *Bernsteinsäure*lösung zeigt: unter Abspaltung von Kohlensäure entsteht Propionsäure (A. **133**, 253):

$$CO_2H.CH_2.CH_2.CO_2H = CO_2 + CH_3CH_2.CO_2H.$$

Aehnlich werden mit Uranoxyd versetzte Weinsäure- und Citronensäurelösungen durch Sonnenlicht zersetzt (A. **278**, 373).

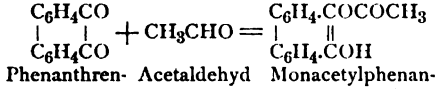
Setzt man eine Benzollösung von *Anthracen* (s. d.) dem Sonnenlicht aus, so wandelt es sich in eine polymere Modification: *Paranthracen* um.

Aehnlich der im Sonnenlicht sich vollziehenden Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff erfolgt die Verbindung von *Kohlenoxyd* und Chlor zu *Kohlenoxychlorid* oder *Phosgen* (Davy), von Benzol und Chlor oder Brom zu Benzolhexachlorid und Benzolhexabromid:

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl;\quad CO + Cl_2 = COCl_2;\quad C_6H_6 + 3Cl_2 = C_6H_6Cl_6.$$

Auch die Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas (S. 88), auf Formaldehyd (B. **29**, R. 88) und andere der Substitution fähige Kohlenstoffverbindungen wird durch Sonnenlicht wesentlich beeinflusst.

Dass die chemische Wirkung des Sonnenlichtes einer weit ausgedehnteren Anwendung fähig ist, als sie bis jetzt erfahren hat, und durch sie spielend Verbindungen erzeugt werden, »die wir auf chemischem Wege nur durch gewaltsame oder raffinirte Methoden darzustellen vermögen«, zeigen Versuche von Klinger. Er fand, dass ätherische Lösungen von Benzochinon, Benzil und Phenanthrenchinon reducirt werden, wobei Aldehyd entsteht; ferner, dass lich Acetaldehyd, Isovaleraldehyd, Benzaldehyd unter dem Einfluss des Sonnenischtes mit Phenanthrenchinon verbinden gemäss der Gleichung (A. **249**, 137):



Phenanthrenchinon — Acetaldehyd — Monacetylphenanthrenhydrochinon.

Mit Benzochinon vereinigen sich Isovaleraldehyd und Benzaldehyd ebenfalls

unmittelbar, aber in noch merkwürdigerer Weise, indem eine *Kernsynthese* (S. 91) stattfindet. Die Reaction verläuft mit Benzaldehyd nach der Gleichung (B. **24**, 1340):

$$C_6H_4O_2 + C_6H_5CHO = C_6H_5CO.C_6H_3(OH)_2$$

Benzochinon — Benzaldehyd — Dioxybenzophenon, isomer mit dem erwarteten Monobenzoylhydrochinon.

o-Nitrobenzylidenacetophenon wird in ätherischer Lösung durch Sonnenlicht in Indigo und Benzoësäure umgewandelt (Engler und Dorant B. **28**, 2497):

$$2C_6H_4\begin{cases}[1]COCH{=}CH.C_6H_5\\ [2]NO_2\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\ [2]NH\end{cases}C{=}C\begin{cases}CO[1]\\ NH[2]\end{cases} C_6H_4 + 2C_6H_5CO_2H.$$

Besonders wichtig verspricht das Studium dieser Reactionen für die Beurtheilung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen zu werden.

In alkoholischer Lösung werden durch das Sonnenlicht carbonylhaltige Verbindungen reducirt, während der Alkohol in Aldehyd übergeht: Benzophenon und Acetophenon geben die entsprechenden Pinakone; Chinon oxydirt Glycerin zu Glycerose, Erythrit zu Erythrose, Mannit zu Mannose, Dulcit in Dulcose, Glycose in Glycoson, während das Chinon dabei in Chinhydron übergeht. In indifferenten Lösungsmitteln geht o-Nitrobenzaldehyd im Sonnenlicht in Nitrosobenzoësäure und bei Gegenwart von Alkohol in deren Ester über (Ciamician und Silber B. **34**, 2040).

3. Wirkung der Electricität.

Einige der Reactionen, welche mit Hilfe der Electricität verwirklicht wurden, haben eine hervorragende Bedeutung für die synthetische Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Die einzige Methode, um freien Wasserstoff mit freiem Kohlenstoff un-

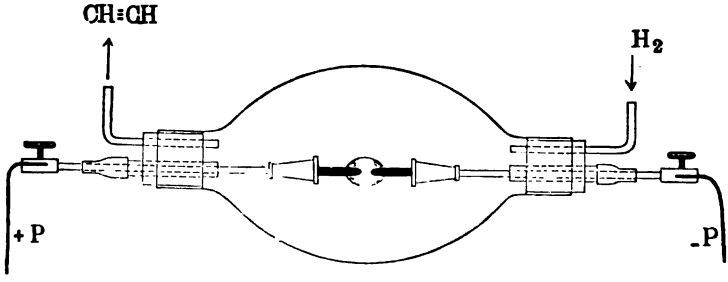


Fig. 9.

mittelbar zu vereinigen, besteht in der Einwirkung des electrischen Funkens auf beide Elemente. Berthelot zeigte, dass sich Kohlenstoff und Wasserstoff zu Acetylen verbinden, wenn man den electrischen Flammenbogen zwischen Kohlenstoffspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugt: $2C + H_2 = CH{\equiv}CH$. Daneben ent-

steht, wie man später fand, auch etwas Methan CH_4 und Aethan C_2H_6 (C. 1901 II, 576).

Fig. 9 veranschaulicht den Apparat, in dem diese wichtige Synthese ausgeführt wurde (A. chim. phys. [4] **13**, 143; B. **23**, 1638; C. 1897 I, 24).

Ebenfalls unter dem Einfluss electrischer Entladungen vereinigen sich Acetylen und Stickstoff (A. **150**, 60), sowie Cyan und Wasserstoff miteinander zu Blausäure (C. r. **76**, 1132), Kohlenoxyd und Wasserstoff setzen sich um unter Bildung von Methan (Brodie A. **169**, 270).

$$\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix} + N_2 = 2CNH; \quad \begin{matrix}CN\\ |\\ CN\end{matrix} + H_2 = 2CNH; \quad CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Eine wichtige thermische Anwendung der Electricität ist die Bereitung der Carbide in dem electrischen Ofen nach Moissan[1]), in dem man mit Leichtigkeit Temperaturen von 3000° erreicht. Von diesen Carbiden haben für die organische Chemie das Calciumcarbid C_2Ca und das Aluminiumcarbid C_3Al_4 die grösste Bedeutung, da sie sich mit Wasser leicht in Acetylen beziehungsweise Methan zersetzen.

Pyrogene Reactionen werden auch ausgeführt, indem man in den Dämpfen von Kohlenstoffverbindungen durch einen electrischen Strom eine Metallspirale im Glühen hält (C. 1901 II, 1042; vgl. auch B. **18**, 3350).

Andererseits hat Kolbe die wässerigen Lösungen der Kaliumsalze einbasischer Carbonsäuren, vor allem Kaliumacetat durch den electrischen Strom zerlegt und hierdurch Dimethyl oder Aethan synthetisch dargestellt. Die folgende Gleichung veranschaulicht den Zerfall des Kaliumacetats:

$$\begin{matrix}\overbrace{CH_3:CO_2}^{+}\\ CH_3:CO_2\end{matrix}\Bigg|\begin{matrix}\overbrace{K}^{-}\\ K\end{matrix} + \begin{matrix}\overbrace{HO:H}^{-}\\ HO:H\end{matrix} = \begin{matrix}\overbrace{CH_3}^{+}\\ |\\ CH_3\end{matrix} + \begin{matrix}\overbrace{CO_2}^{+}\\ CO_2\end{matrix} + \begin{matrix}\overbrace{KOH}^{-}\\ KOH\end{matrix} + \begin{matrix}H\\ |\\ H\end{matrix}$$

Von Kekulé wurde diese Reaction auf gesättigte Dicarbonsäuren: auf die Bernsteinsäure, von ihm und später von Aarland auf die ungesättigten Dicarbonsäuren: Fumarsäure, Maleïnsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure übertragen (A. **131**, 79; J. pr. Ch. [2] **6**, 256; **7**, 142; vgl. C. 1900 I, 1057; 1900 II, 171), wobei ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstehen: Aethylen, Acetylen, Allylen. Kolbe und Moore erhielten aus Cyanessigsäure: Aethylendicyanid (B. **4**, 519). Crum Brown und J. Walker zogen die Kaliumsalze der sauren Ester von Dicarbonsäuren in den Kreis dieser Reactionen und erhielten die neutralen Ester zweibasischer Säuren, z. B. aus aethylmalonsaurem Kalium: Bernsteinsäure-diaethylester (A. **261**, 107; B. **24**, R. 36; A. **274**, 41; B. **26**, R. 369, 380). v. Miller und Hans Hofer zeigten, dass bei der Electrolyse von essigsaurem Kalium und Kaliumaethylsuccinat: Buttersäureester auftritt (B. **28**, 2429). Mulliken erhielt bei der Electrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriummalonsäurediaethylester: Aethantetracarbonsäureester (B. **28**, R. 450). Aus dem Amylaether des β-oxypropionsauren Kaliums entsteht bei der Electrolyse nach Hamonet der Diamylaether des Butandiols (C. 1901 I, 613). Aus ketoncarbonsauren Salzen für sich oder mit Acetaten gemischt und electrolysirt erhielt Hofer Diketone und Ketone z. B. aus Brenztraubensäure: Diacetyl, aus Laevulinsäure: Oktan-2,7-dion, aus Brenztraubensäure und Essig-

[1]) »Der electrische Ofen« von H. Moissan, übersetzt von Zettel. 1900.

säure: Aceton (B. **33**, 650). Ueber die electrolytische Reduction von aromatischen Nitrokörpern s. B. **28**, 2349; **29**, 1390 und p-Amidophenol Bd. II.[1])

Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen.

Auf Grund der chemischen Verkettung der Kohlenstoffatome und des durch dieselbe bedingten Gesammtcharacters kann man die Kohlenstoffverbindungen in zwei Hauptklassen eintheilen: in die Klasse der **Fettverbindungen** oder **aliphatischen Substanzen** (von ἄλειφαρ, Fett), **kettenförmige** oder **acyclische Kohlenstoffverbindungen** oder **Methanderivate** und in die Klasse der **cyclischen Kohlenstoffverbindungen.**

Die Bezeichnung der ersten Klasse leitet sich von den zu derselben gehörenden Fetten und Fettsäuren ab, welche zuerst näher bekannt waren. Alle lassen sich auf das Methan CH_4 als Stammkörper zurückführen, man kann sie daher auch **Methan-Derivate** nennen. Die Methanderivate zerfallen weiter in die gesättigten und die ungesättigten Verbindungen. In den ersteren, welche man auch als Grenzverbindungen bezeichnet, sind die verbundenen vierwerthigen Kohlenstoffatome durch je eine Affinität mit einander verkettet (durch einfache Bindung); die Anzahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten von n-Kohlenstoffatomen beträgt daher $2n + 2$ (S. 28). Die allgemeine Formel der Grenzverbindungen ist C_nX_{2n+2}, wo X die Affinitäten der direct an Kohlenstoff gebundenen Elemente oder Gruppen bezeichnet. Die ungesättigten Verbindungen entstehen aus den gesättigten durch Austritt einer paaren Anzahl von mit Kohlenstoff gebundenen einwerthigen Atomen oder Atomgruppen. Je nach der Zahl der noch sättigungsfähigen Affinitäten unterscheidet man die Reihen C_nX_{2n}, C_nX_{2n-2} u. s. w.

Die **Methanderivate** enthalten offene Kohlenstoffketten, die **cyclischen Kohlenstoffverbindungen** geschlossene Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringe. Haben an der Ringbildung nur Kohlenstoffatome theilgenommen, so nennen wir derartige Verbindungen **carbocyclische Verbindungen.** Von diesen ringförmigen Gebilden beansprucht der aus 6 Kohlenstoffatomen bestehende Ring mit 6 freien Valenzen eine besondere Bedeutung. Von ihm leiten sich die Substanzen ab, die man nach Kekulé mit dem Namen der

[1]) Eine umfassende Zusammenstellung der bisher auf diesem Gebiet erreichten Ergebnisse findet sich in: Electrolyse und Electrosynthese organischer Verbindungen von Walther Löb, II. Aufl. 1899.

aromatischen Verbindungen oder **Benzolderivate** belegte. Die Bedeutung dieser Gruppe verschaffte ihr eine Sonderstellung in der Chemie der Kohlenstoffverbindungen. In der That zeigen die aromatischen Verbindungen, verglichen mit den aliphatischen Verbindungen, eine so grosse Verschiedenheit des chemischen Verhaltens, dass man sie früher als zweite Klasse der Kohlenstoffverbindungen der ersten Klasse, den aliphatischen Verbindungen, entgegenstellte. Mit den Fortschritten der organischen Chemie wurden jedoch immer zahlreichere Substanzen aufgefunden, die zwar ringförmig gebundene Kohlenstoffatome enthielten, aber im chemischen Charakter den Fettsubstanzen näher standen als den aromatischen Verbindungen. Schon die sogenannten hydroaromatischen Verbindungen nähern sich, je mehr Wasserstoffatompaare sich in ihnen mit dem Benzolkern einer aromatischen Verbindung vereinigt haben, um so mehr im chemischen Charakter den aliphatischen Verbindungen. Noch näher stehen diesen letzteren die Substanzen, welche einen aus drei, vier oder fünf Kohlenstoffatomen bestehenden Ring enthalten,

die **Trimethylen**-Derivate,
Tetramethylen-Derivate,
Pentamethylen-Derivate,

sie bilden den Uebergang von den aliphatischen Substanzen zu den

hydroaromatischen Verbindungen, die sich an die **aromatischen** Substanzen

anschliessen.

Zahlreiche Kohlenstoffverbindungen enthalten »Ringe«, an deren Bildung sich nicht nur Kohlenstoffatome, sondern auch Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome betheiligt haben.

Man nennt derartige Körper **heterocyclische Verbindungen** (von ἕτερος, fremd, andersartig). Im Allgemeinen werden diese Substanzen im Anschluss an diejenigen Verbindungen mit offener Kette abgehandelt, aus denen sie durch Abspaltung von Wasser, Schwefelwasserstoff oder Ammoniak entstehen und in die sie sich zurückverwandeln lassen. Aber eine ganze Anzahl heterocyclischer Verbindungen, vor allen die von Victor Meyer entdeckte Tiophen-, sowie die Furfuran- und Pyrrol-gruppe, dann die Stammsubstanzen der Pflanzenalkaloïde Pyridin, Chinolin, Isochinolin u. a. m., theilen mit den aromatischen Verbindungen die Beständigkeit des Ringes. Von vielen heterocyclischen Verbindungen sind die Substanzen mit offener Kette, von denen

sie sich theoretisch ableiten lassen, thatsächlich nicht bekannt. Aus diesem Grund werden derartige heterocyclische Verbindungen zweckmässig gesondert nach den carbo- oder isocyclischen Verbindungen abgehandelt. Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen zerfällt demnach in folgende Abtheilungen:

I. **Fettkörper,** *aliphatische Verbindungen, Methanderivate, kettenförmige oder acyclische Kohlenstoffverbindungen,*
II. **Carbocyclische Verbindungen,**
III. **Heterocyclische Verbindungen.**

I. Fettkörper, aliphatische Substanzen oder Methanderivate, kettenförmige oder acyclische Kohlenstoffverbindungen.

I. Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe können als die Stammsubstanzen aller anderen Kohlenstoffverbindungen betrachtet werden, welche sich aus ihnen durch Ersatz der Wasserstoffatome durch verschiedene Elemente und Gruppen ableiten lassen.

Die Grundzüge der Verkettung der Kohlenstoffatome sind in der Einleitung dargelegt (S. 26). Man unterscheidet darnach 1. gesättigte und 2. ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe enthalten nur einfach miteinander gebundene Kohlenstoffatome, die ungesättigten doppelt und dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatompaare. Da die erstere Reihe die Grenze der Sättigung durch Wasserstoff erreicht hat, nennt man sie auch Grenzkohlenwasserstoffe, oder nach dem Anfangsgliede der Reihe: Sumpfgas-, Methan-Kohlenwasserstoffe. Die Grenzkohlenwasserstoffe sind nur sehr wenig reactionsfähig und sehr beständig, daher auch ihre Bezeichnung als Paraffine (von parum affinis).

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe, Paraffine, Alkane, Sumpfgas- oder Methankohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}.

Nomenklatur und **Isomerie.** In Folge der durch die Erfahrung bestätigten Gleichwerthigkeit der vier Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms (S. 27) sind von den drei ersten Gliedern der Reihe C_nH_{2n+2}:

CH_4 $CH_3{-}CH_3$ $CH_3{-}CH_2{-}CH_3$

keine Isomeren möglich.

Man bezeichnete früher diese Kohlenwasserstoffe als Wasserstoffverbindungen einwerthiger Radicale, der *Kohlenwasserstoffreste* oder *Alkyle:* Methyl, Aethyl, Propyl u. s. w., die mit dem Wasserrest oder Hydroxyl verbunden die Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ bilden, da sie anfangs aus den Verbindungen dieser Radicale mit andern Elementen oder Gruppen erhalten wurden. Daher die Benennungen Methylwasserstoff für Methan, Aethylwasserstoff für Aethan u. s. w. Die zugänglichsten und zuerst bekannten Verbindungen der Alkyle C_nH_{2n+1} waren ihre Hydroxylderivate oder die Alkohole, wie $C_2H_5.OH$ Aethylalkohol, und deren Halogenaether.

Nach A. W. Hofmann's Vorschlag bildete man später ihre Namen, indem man die Endsilbe »yl« der Alkyle durch die Endsilbe »an« ersetzte, also Methan von Methyl, Aethan von Aethyl, Propan von Propyl u. s. w., daher für die homologe Reihe der Name Alkane.

Von dem vierten Glied der Reihe: Butan, C_4H_{10} sind, wie früher (S. 33) entwickelt wurde, zwei Structur-Isomere möglich:

$CH_3CH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH(CH_3)_2$
Normales Butan	Trimethylmethan.

In dem Namen Trimethylmethan für das mit dem normalen Butan isomere Butan oder Isobutan ist die Auffassung dieses Körpers als Methan, in dem drei Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind, zum Ausdruck gebracht.

Für das fünfte Glied der Reihe: Pentan C_5H_{12} sind drei Isomere möglich:

1. $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	2. $CH_3-CH_2-CH(CH_3)_2$	3. $C(CH_3)_4$
Normales Pentan	Dimethyl-aethylmethan	Tetramethylmethan.

Die Zahl der theoretisch möglichen Isomerien wächst nunmehr rasch: Hexan C_6H_{14} 5 Isomere, Heptan C_7H_{16} 9 Isomere, Octan C_8H_{18} 18 Isomere, Tridecan $C_{13}H_{28}$ 802 Isomere. Ueber die Berechnung der Anzahl und der Art der isomeren Paraffine s. Ch. Ztg. 1898 I, 395.

Vom fünften Glied der Reihe an bedient man sich zur Bildung der Namen der griechischen Zahlwörter.

Nach den »Genfer« Vorschlägen (s. S. 52) wird für die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} die von A. W. Hofmann (J. 1865, 413) eingeführte Endung »an« beibehalten. Die Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Kohlenstoffketten werden als Alkylsubstitutionsproducte des längsten in ihrer Formel enthaltenen normalen Kohlenwasserstoffs betrachtet, und die Kohlenstoffatome dieses normalen Kohlenwasserstoffs werden numerirt. Man fängt an dem Kohlenstoffatom zu zählen an, welchem die Seitenkette am nächsten steht:

$$\overset{(1)}{CH_3}.\overset{(2)}{CH}(\overset{(3)}{CH_2}.\overset{(4)}{CH_2}.\overset{(5)}{CH_3})\text{-}\overset{(3)}{CH_3} = [\text{Methyl-2-pentan.}]$$

Die Kohlenstoffatome eines längeren substituirenden Radicals werden ebenfalls numerirt und zwar mit zwei Zahlen, einmal jedes Atom mit der Zahl, welche die Stellung der Seitenkette an der normalen Hauptkette anzeigt, dann mit besonderen Zahlen, von dem mit der Hauptkette verbundenen Kohlenstoffatom als eins an gezählt.

Tritt ein weiteres Alkoholradical an ein mittelständiges Kohlenstoffatom der Seitenkette, so wendet man für das substituirende Radical die Ausdrücke metho-, aetho- u. s. w. statt methyl-, aethyl- u. s. w. an:

$$\overset{(1)}{CH_3}.\overset{(2)}{CH_2}.\overset{(3)}{CH_2}.\overset{(4)}{CH}(\overset{(5)}{CH_2}.\overset{(6)}{CH_2}.\overset{(7)}{CH_3})\text{-}\overset{(4^1)}{CH}\text{-}\overset{(4^2)}{CH_3} = [\text{Metho-}4^1\text{-aethyl-}4\text{-heptan.}]$$

Die Ursache der Isomerie ist bei den Paraffinen die verschiedene Structur der Kohlenstoffkette oder des Kohlenstoffkerns. Diese Art der Isomerie nennt man daher Ketten- oder Kernisomerie (s. S. 33).

Bildungsweisen und Eigenschaften der Paraffine. Die Grenzkohlenwasserstoffe bilden sich bei der trockenen Destillation von Holz, Torf, bituminösem Schiefer, Braunkohle und Steinkohle, namentlich der wasserstoffreichen Boghead- und Cannelkohle; sie finden sich daher im Leuchtgas und in den leichten Theerölen. Fertig gebildet finden sie sich im Petroleum, besonders im amerikanischen, welches fast ausschliesslich aus ihnen besteht und alle, vom Methan bis zu den höchsten, enthält. Aus diesen Gemischen sind die einzelnen Kohlenwasserstoffe nur sehr schwierig abzuscheiden. Ehe wir zu denjenigen allgemeinen Bildungsweisen der Paraffine übergehen, nach denen man die einzelnen Kohlenwasserstoffe leicht in reinem Zustand gewinnen kann, sollen die beiden wichtigen Anfangsglieder der Reihe Methan und Aethan abgehandelt werden.

Methan, Methylwasserstoff CH_4, bildet sich bei der Verwesung organischer Substanzen und entwickelt sich daher in Sümpfen: Sumpfgas (Volta 1778) und in Kohlengruben: Grubengas, in denen es mit Luft gemengt die schlagenden Wetter bildet. In einigen Gegenden, so bei Baku im Kaukasus und in den Petroleumdistrikten Amerikas, entströmt es in grossen Mengen der Erde. Auch im Leuchtgas ist es in beträchtlicher Menge enthalten.

Die Synthese des Methans, des einfachsten Kohlenwasserstoffs, von dem sich alle Fettkörper ableiten lassen, ist besonders

wichtig. Unter der Synthese einer Kohlenstoffverbindung versteht man ihren Aufbau aus den Elementen oder aus solchen Kohlenstoffverbindungen, die man aus den Elementen darstellen kann. Kohlenstoff und Wasserstoff lassen sich in der That unter geeigneten Bedingungen direct miteinander vereinigen, allein dabei entsteht wesentlich Acetylen CH≡CH (S. 80) und nur in kleiner Menge Methan. Wohl aber kann man Methan 1. aus dem durch unmittelbare Vereinigung der Elemente entstehenden Schwefelkohlenstoff CS_2 gewinnen, wenn man die Dämpfe dieses flüchtigen Körpers gemengt mit Schwefelwasserstoffgas über glühendes Kupfer leitet (Berthelot):

$$C + 2S = CS_2; \qquad CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S.$$

Oder man wandelt 2. den CS_2 durch Chlor in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 um und reducirt alsdann diesen mit nascirendem, aus Natriumamalgam und Wasser erzeugtem Wasserstoff:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2; \qquad CCl_4 + 8H = CH_4 + 4HCl.$$

3. Kaliumhydrür KH setzt sich mit Chlormethyl zu CH_4 und KCl um (C. r. **134** I, 391). 4. Auch aus Kohlenoxyd und Wasserstoff entsteht CH_4, wenn man das Gemenge im Inductionsrohr der Einwirkung der Electricität aussetzt (S. 81; A. **169**, 270) oder es über frisch reducirtes Nickel leitet (C. r. **84**, 514)

$$2C + O_2 = 2CO; \qquad CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

5. Das Kohlenstoffaluminium oder Aluminiumcarbid wird schon in der Kälte von Wasser in CH_4 und Aluminiumoxydhydrat zersetzt (B. **27**, R. 620).

$$C_3Al_4 + 12H_2O = 3CH_4 + 2Al_2(OH)_6.$$

Der Methylalkohol oder Holzgeist CH_3OH lässt sich in Methan überführen, indem man ihn zuerst in Jodmethyl umwandelt und 6. dieses mit nascirendem Wasserstoff aus feuchtem Kupferzink oder mit Zinkstaub bei Gegenwart von Alkohol (B. **9**, 1810) reducirt, oder 7. aus dem Jodmethyl CH_3J das Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$ bereitet und es mit Wasser zersetzt:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3J + 2H = CH_4 + HJ$$

$$\downarrow$$

$$CH_3\rangle Zn + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_4 \\ CH_4 \end{matrix} + Zn\langle \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

Zinkmethyl.

Im Laboratorium stellt man das Methan meist 8. durch Erhitzen von Natriumacetat mit Natronkalk dar. Der wirksame Bestandtheil des Natronkalkes ist das Natriumoxydhydrat; der Kalkzusatz erfolgt, um das Glasgefäss vor der angreifenden Wirkung des schmelzenden Natronhydrates zu schützen:

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CH_4 + CO_3Na_2.$$

Das Methan ist ein farbloses, geruchloses Gas; seine kritische Temperatur beträgt −82°, der kritische Druck 55 Atm. Es siedet unter 760 mm Druck bei −162°, bei −164° beträgt sein

specif. Gew. 0,415. Seine Gasdichte beträgt 8 (H = 1) oder 0,5598 (Luft = 1). In Wasser ist es nur wenig löslich, leichter in Alkohol. Es brennt mit schwach leuchtender, gelblicher Flamme und bildet mit Luft, Sauerstoff und Chlor explodierende Gemenge:

$$\underset{1\text{ Volum}}{CH_4} + \underset{2\text{ Volum}}{2O_2} = \underset{1\text{ Volum}}{CO_2} + \underset{2\text{ Volum}}{2H_2O}\ \text{(Wasserdampf)}.$$

Bei andauerndem Durchleiten electrischer Funken wird es in Kohle und Wasserstoff zersetzt. Mit 2 Vol. Chlor gemengt explodirt es im directen Sonnenlicht unter Ausscheidung von Kohle:

$$CH_4 + 2Cl_2 = C + 4HCl.$$

Um aus dem Methan reactionsfähige Verbindungen darzustellen, setzt man es der gemässigten Einwirkung von Chlor in zerstreutem Tageslicht aus; es entstehen dann unter Salzsäurebildung Chlorsubstitutionsproducte.

$CH_4 + Cl_2 = HCl + CH_3Cl$ *Monochlormethan* oder *Methylchlorid*,
$CH_3Cl + Cl_2 = HCl + CH_2Cl_2$ *Dichlormethan* oder *Methylenchlorid*,
$CH_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CHCl_3$ *Trichlormethan* oder *Chloroform*,
$CHCl_3 + Cl_2 = HCl + CCl_4$ *Tetrachlormethan* oder *Tetrachlorkohlenstoff*.

Das Methylchlorid vermittelt die Umwandlung von Methan in Methylalkohol, Aethan, Aethylalkohol und Essigsäure.

Aethan, *Aethylwasserstoff*, *Dimethyl*, *Methylmethan* $CH_3.CH_3$, 1848 von Frankland und Kolbe entdeckt, bildet sich 1. durch Addition von Wasserstoff an die beiden ungesättigten Kohlenwasserstoffe Acetylen (S. 104) und Aethylen (S. 98) unter Lösung der mehrfachen Kohlenstoffbindung. 2. Aus Kaliumhydrür und Jodaethyl bei 180—200° (C. r. **134** I, 390.)

Aus Aethylalkohol kann das Aethan durch Vermittelung von 3. Jodaethyl oder 4. Zinkaethyl, also auf ähnliche Weise erhalten werden, wie das Methan aus Methylalkohol:

$$C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5J + 2H = C_2H_5.H + HJ$$

$$\downarrow$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!Zn + \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5.H \\ C_2H_5.H \end{matrix} + Zn\!<\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\ \text{(Frankland)}.$$

Anstatt Zinkaethyl mit Wasser, kann man auch 5. Quecksilberaethyl mit concentrierter Schwefelsäure zerlegen.

$$(C_2H_5)_2Hg + SO_4H_2 = 2C_2H_5.H + SO_4Hg\ \text{(Schorlemmer)}.$$

Die beiden letzteren Bildungsweisen begründeten seiner Zeit die Auffassung des Aethans als *Aethylwasserstoff*. Die folgenden Reactionen zeigen, wie man Aethan aus zwei Methylresten aufbauen kann und begründen die Auffassung desselben als *Dimethyl*. Man lässt 6. auf Jodmethyl Natrium — ein Zusatz von einem

Tropfen Acetonitril beschleunigt die Reaction (C. 1901 II, 24) — oder 7. Zinkmethyl einwirken:

$$2CH_3J + 2Na = CH_3{-}CH_3 + 2NaJ \text{ (Würtz).}$$
$$2CH_3J + (CH_3)_2Zn = 2CH_3{-}CH_3 + ZnJ_2.$$

Bequemer erhält man es 8. durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit Baryumhyperoxyd:

$$2(C_2H_3O)_2O + BaO_2 = C_2H_6 + (C_2H_3O_2)_2Ba + 2CO_2.$$

Theoretisch sehr wichtig ist 9. die von Kolbe 1848 entdeckte Bildung des Aethans durch Electrolyse einer concentrirten Lösung von essigsaurem Kalium (S. 81). Das Salz zerfällt in Kalium, seinen electropositiven Bestandtheil, der am negativen Pol auftritt, dort aus Wasser Wasserstoff abscheidend, und in das unbeständige Radical $CH_3CO_2{-}$, welches, am electropositiven Pol abgeschieden, sofort in ${-}CH_3$ und CO_2 zerfällt. Zwei Methylgruppen vereinigen sich alsdann zu Dimethyl, wie sich zwei Wasserstoffatome zum Molecül Wasserstoff verbinden:

$$\begin{matrix} \overbrace{CH_3{\cdot}CO_2}^{+} \\ CH_3{\cdot}CO_2 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} \overbrace{K}^{-} \\ K \end{matrix} + \begin{matrix} \overbrace{HOH}^{-} \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} \overbrace{CH_3}^{+} \\ CH_3 \end{matrix} + 2CO_2 + 2KOH + \begin{matrix} \overbrace{H}^{-} \\ H \end{matrix}$$

Kolbe und mit ihm Frankland waren der Ansicht, dass Aethylwasserstoff $C_2H_5.H$ verschieden sei von Dimethyl $CH_3.CH_3$. Mit der Valenztheorie war die Verschiedenheit von Aethylwasserstoff und Dimethyl unvereinbar. Durch die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs aus $(C_2H_5)_2Hg$ und des durch Electrolyse von Kaliumacetat erhaltenen Kohlenwasserstoffs in das gleiche Aethylchlorid erbrachte 1863 Schorlemmer den Nachweis für die Identität von Aethylwasserstoff $C_2H_5.H$ und Dimethyl $CH_3.CH_3$, womit eine der Grundforderungen der Valenztheorie erfüllt war:

$$(C_2H_5)_2Hg \xrightarrow{SO_4H_2} C_2H_5.H \xrightarrow{Cl_2} C_2H_5Cl$$
$$2CH_3CO_2K \xrightarrow{\text{electr. Strom}} CH_3.CH_3 \xrightarrow{Cl_2} CH_3CH_2Cl.$$

Das Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, seine kritische Temperatur beträgt $+34°$, der kritische Druck 50,2 Atm. Es siedet unter 760 mm Druck bei $-84°$ und schmilzt bei $-172°$ (B. **33**, 637). Das specif. Gewicht des flüssigen Aethans ist bei $0°$: 0,466 (B. **27**, 3305). Gegen Lösungsmittel verhält es sich wie Methan.

Das Monochlorsubstitutionsproduct des Aethans vermittelt die Umwandlung des Kohlenwasserstoffs in Aethylalkohol.

Die Homologen des Methans und Aethans: Zur Darstellung der homologen Paraffine hat man die Homologen des Aethylalkohols $C_nH_{2n+1}.OH$ und die gesättigten Fettsäuren zur Verfügung.

I. *Bildungsweisen aus Körpern mit gleicher Kohlenstoffatomzahl.*

1. Aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Addition von Wasserstoff (siehe Aethan).

2. Durch Reduction von Alkoholen, Ketonen und Carbonsäuren. a) Man wandelt die Alkohole, wie den Aethylalkohol, zunächst in Chloride, Bromide und Jodide um und reducirt mit nascirendem, aus Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam und Alkohol erzeugtem Wasserstoff, oder man behandelt die Jodide mit Aluminiumchlorid (B. **27**, 2766).

So ist z. B. Propan aus den beiden Propyljodiden C_3H_7J, Trimethylmethan aus dem Jodid des Tertiärbutylalkohols durch Zink und Salzsäure gewonnen worden.

b) Die gesättigten Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CO_2H$, besonders die höheren Glieder der Reihe lassen sich durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 200—250° in die entsprechenden Paraffine umwandeln:

$$\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{17}H_{35}.CO_2H} + 6HJ = \underset{\text{Octadecan.}}{C_{18}H_{38}} + 3J_2 + 2H_2O.$$

c) Die durch Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren entstehenden Ketone (s. diese) gehen mit Jodwasserstoffsäure erhitzt in Paraffine über. Zweckmässig stellt man aus den Ketonen durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid zunächst die Ketochloride (S. 112) dar und reducirt diese.

Besonders die beiden letzteren Reactionen wurden verwendet (B. **15**, 1687, 1711; **19**, 2218), um die normalen Kohlenwasserstoffe vom Nonan $CH_3(CH_2)_7CH_3$ bis zum Tetracosan $CH_3(CH_2)_{22}CH_3$ zu bereiten.

3. Oder man wandelt den Alkohol durch Jodalkyl in Zink- oder Quecksilberalkyl um und zerlegt die Zinkalkyle mit Wasser (s. Methan und Aethan), die Quecksilberalkyle mit Säuren (s. Aethan)

Man erhitzt die Jodide der Radicale mit Zink und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 120—180°.

Auch die Magnesiumhalogenalkyle zerlegen sich mit Wasser unter Bildung von Paraffinen (C. 1901 I, 1000).

II. *Bildung aus Kohlenstoff-reicheren Verbindungen unter Abspaltung von Kohlenstoff.*

4. Man unterwirft ein Gemenge der Salze der Fettsäuren (der Carboxylverbindungen der Alkyle) mit Kali- oder Natronhydrat oder besser mit Natronkalk (siehe Methan) der trockenen Destillation.

Bei den höheren Fettsäuren entstehen hierbei meist die Ketone, bei Anwendung von Natriummethylat aber werden die Kohlenwasserstoffe gebildet (B. **22**, 2133).

Aehnlich werden auch die zweibasischen Säuren zersetzt:

$$C_6H_{12}\begin{matrix}CO_2.Na\\CO_2.Na\end{matrix} + 2NaOH = C_6H_{14} + 2CO_3Na_2.$$

III. *Bildungsweisen, die in der Vereinigung vorher nicht direct miteinander gebundener Alkyle bestehen.*

5. Methode von Würtz: Einwirkung von Natrium (oder reducirtem Silber oder Kupfer) auf die Bromide oder Jodide der Alkoholradicale in ätherischer Lösung (s. Aethan). Es lieferten z. B. mit Na:

C_2H_5J : $C_2H_5.C_2H_5$ Diaethyl oder norm. Butan.
$CH_3CH_2CH_2J$: $C_3H_7.C_3H_7$ Di-normal-propyl od. norm. Hexan.
$CH_3CH_2CH_2CH_2J$: $C_4H_9.C_4H_9$ Di-normal-butyl oder norm. Octan.

Ein Zusatz von ein bis zwei Tropfen Acetonitril beschleunigt die Reaction (C. 1901 II, 24). Besonders glatt verläuft die Reaction bei hochmolecularen normalen Alkyljodiden; so erhielten Hell und Hägele durch Schmelzen von Myricyljodid mit Natrium das Hexacontan $C_{60}H_{122}$, eine Verbindung, welche die längste bis jetzt bekannte normale Kohlenstoffkette enthält (B. **22**, 502). Wendet man ein Gemisch von Jodiden zweier primären Alkohole an, so erhält man Kohlenwasserstoffe, die durch Vereinigung verschiedener Radicale entstehen. Jodide optisch-activer (S. 38) Alkohole, z. B. das optisch-active Amyljodid, geben optisch-active Paraffine (B. **27**, R. 852).

Aehnlich wie Na wirkt Mg auf die Jodide der höheren Alkoholradicale von C_6 an (C. 1901 I, 999).

6. Einwirkung von Zinkalkylen auf Halogenalkyle (s. Aethan) und Ketonchloride. Aus Tertiärbutyljodid und Zinkaethyl entsteht Trimethylaethylmethan (B. **32**, 1445; **33**, 1905), aus Acetonchlorid oder β-Dichlorpropan mit Zinkmethyl das Tetramethylmethan:

$$\underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2CO} \xrightarrow{PCl_5} \underset{\text{Acetonchlorid.}}{(CH_3)_2CCl_2} + Zn(CH_3)_2 = (CH_3)_2C(CH_3)_2 + ZnCl_2.$$

7. Durch Electrolyse der Alkalisalze von Fettsäuren (siehe Aethan).

Synthetische Methoden. Die letzte Gruppe von Reactionen sind synthetische Methoden, die zum Aufbau von Kohlenwasserstoffen dienen. Bei der Bildungsweise des CH_4 aus CS_2 und H_2S wurde auseinandergesetzt, was man ganz allgemein unter der Synthese einer Kohlenstoffverbindung versteht. Eine besondere Bedeutung für den Aufbau der Kohlenstoffverbindungen beanspruchen diejenigen Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht miteinander verbunden waren, sich miteinander verbinden (Lieben A. **146**, 200). Denn die unermessliche Zahl der Kohlenstoffverbindungen ist in erster Linie auf die Verbindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome untereinander zurückzuführen. Man bezeichnet derartige Reactionen als synthetische Methoden der organischen Chemie im engeren Sinne. Wir werden sie im Nachfolgenden mit dem Ausdruck Kernsynthesen bezeichnen; sie verknüpfen die Glieder einer homologen Reihe und die homologen Reihen untereinander ge-

netisch und führen die offenen Kohlenstoffketten in geschlossene Ketten oder Ringe über.

Für die Erkenntniss der Structur einer Kohlenstoffverbindung ist ihr Aufbau, ihre Synthese aus Kohlenstoffverbindungen von bekannter Structur eines der wichtigsten Hilfsmittel.

Eigenschaften der Paraffine. Die niedrigsten Glieder der Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase bis zu den Butanen und dem Tetramethylmethan. Die mittleren Glieder sind farblose Flüssigkeiten von schwachem, aber characteristischem Geruch. Die höheren Glieder von dem bei 18° schmelzenden Hexadecan $C_{16}H_{34}$ an sind feste krystallinische Körper. Die höchsten Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Die Kochpunkte steigen mit den Moleculargewichten, und zwar beträgt die Differenz für den Unterschied von CH_2 anfangs gegen 30°, bei den höheren Gliedern 25—13°.

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält Kochpunkte des Propans, der beiden Butane, der drei Pentane und der fünf bekannten Hexane. Sämmtliche theoretisch denkbaren Isomeren sind bekannt:

		Structurformel	Kochpunkt unter 760 mm
C_3H_8	Propan	$CH_3.CH_2.CH_3$	— 45° (B. **27**, 3306)
C_4H_{10}	norm. Butan	$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$	+ 1° (B. **27**, 2768)
	Trimethylmethan	$CH_3.CH(CH_3)_2$	— 17°
C_5H_{12}	norm. Pentan	$CH_3[CH_2]_3CH_3$	+ 38°
	Dimethyläthylmethan	$CH_3.CH_2CH(CH_3)_2$	+ 30°
	Tetramethylmethan	$C(CH_3)_4$	+ 9° (B. **32**, 1449)
C_6H_{14}	norm. Hexan	$CH_3[CH_2]_4CH_3$	+ 71°
	Methyldiaethylmethan	$CH_3CH(C_2H_5)_2$	+ 64°
	Dimethylpropylmethan	$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$	+ 62°
	Diisopropyl	$(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$	+ 58°
	Trimethylaethylmethan	$CH_3CH_2.C(CH_3)_3$	+ 49° (B. **32**, 1449)

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass unter den Isomeren die von normaler Structur (S. 33) die höchsten Kochpunkte besitzen; am niedrigsten kochen die quaternären Kohlenwasserstoffe. Als allgemeines Gesetz lässt sich angeben, dass mit der Anhäufung von Methylgruppen im Molecül die Kochpunkte isomerer Körper erniedrigt werden. Derselben Gesetzmässigkeit werden wir später bei anderen homologen Reihen wieder begegnen. In der folgenden Zusammenstellung sind die Schmelzpunkte, Kochpunkte und specif. Gewichte der bekannt gewordenen normalen Paraffine enthalten.

		Schmelzp.	Kochp.		Spec. Gew.	
Heptan	C_7H_{16}	—	98,4°		0,7006(0°)	
Octan	C_8H_{18}	—	125,5°		0,7188(0°)	
Nonan	C_9H_{20}	—51°	149,5°		0,7330(0°)	
Decan	$C_{10}H_{22}$	—32°	173°		0,7456(0°)	
Undecan	$C_{11}H_{24}$	—26,5°	194,5°	bei 760 mm	0,7745	bei dem Schmelzpunkt
Dodecan	$C_{12}H_{26}$	—12°	214°		0,773	
Tridecan	$C_{13}H_{28}$	—6,2°	234°		0,775	
Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	+5,5°	252,5°		0,775	
Pentadecan	$C_{15}H_{32}$	+10°	270,5°		0,775	
Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	+18°	287,5°		0,775	
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$	+22,5°	303°		0,776	
Octadecan	$C_{18}H_{38}$	+28°	317°		0,776	
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	+32°	330°		0,777	
Eicosan	$C_{20}H_{42}$	+36,7°	205°		0,777	
Heneicosan	$C_{21}H_{44}$	+40,4°	215°		0,778	
Docosan	$C_{22}H_{46}$	+44,4°	224,5°		0,778	
Tricosan	$C_{23}H_{48}$	+47,7°	234°	bei 15 mm	0,778	
Tetracosan	$C_{24}H_{50}$	+51,1°	243°		0,778	
Heptacosan	$C_{27}H_{56}$	+59,5°	270°		0,779	
Hentriacontan	$C_{31}H_{64}$	+68,1°	302°		0,780	
Dotriacontan	$C_{32}H_{66}$	+70,0°	310°		0,781	
Pentatriacontan	$C_{35}H_{72}$	+74,7°	331°		0,781	
Dimyricyl	$C_{60}H_{122}$	+102°	—		—	

n-*Heptan* entsteht durch Destillation des Harzes von *Pinus Sabiniana* und *Pinus Jeffreyi* (C. 1901 I, 1143). Heptacosan und Hentriacontan sind im amerikanischen Tabak gefunden worden (C. 1901 II, 395).

In Wasser sind die Grenzkohlenwasserstoffe unlöslich; leicht lösen sich besonders die niederen und mittleren Glieder der Reihe in Alkohol und Aether. Die Löslichkeit in diesen beiden Lösungsmitteln nimmt mit höher steigendem Moleculargewicht ab und das bei 102° schmelzende Dimyricyl $C_{60}H_{122}$ ist in ihnen kaum noch löslich.

Die specifischen Gewichte der flüssigen und festen Kohlenwasserstoffe nehmen mit den Moleculargewichten zu, sind aber stets geringer als das des Wassers. Sehr bemerkenswerth ist, dass das specifische Gewicht der höheren Glieder bei ihrer Schmelztemperatur sehr nahe dasselbe ist, es steigt von 0,773 für Dodecan $C_{12}H_{26}$ nur bis zu 0,781 für Pentatriacontan $C_{35}H_{72}$; mithin sind die Molecularvolumen den Moleculargewichten nahezu proportional (B. **15**, 1719, A. **223**, 268).

Die Grenzkohlenwasserstoffe werden weder von Brom, in der Kälte, noch von Schwefelsäure absorbirt, wodurch sie leicht von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen unterschieden und getrennt werden können. Ueberhaupt sind sie nur wenig reactionsfähig und sehr beständig, daher, wie oben schon erwähnt, auch ihre Bezeichnung als Paraffine. Durch rauchende Salpetersäure, wie auch durch Chromsäure werden sie in der Kälte fast gar nicht angegriffen; beim Erhitzen verbrennen sie meist direct zu Kohlendioxyd und Wasser. Dagegen gelang es, durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure das n-Hexan, n-Heptan und n-Octan

zu nitriren (s. Nitroderivate der Paraffine). Leichter als die n-Paraffine werden die Isomeren angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom bilden sie Substitutionsproducte. Vermittelst dieser Producte können die Paraffine, worauf bereits bei dem Methan und Aethan hingewiesen wurde, dann leicht in andere Derivate übergeführt werden.

Beim Nitriren und Chloriren der Paraffine und der Paraffinreste in Kohlenstoffverbindungen gilt die Regel, dass die tertiären Wasserstoffatome grösstentheils leichter als die secundären und diese leichter als die primären ersetzt werden (B. **32**, 1443).

Technische Gewinnung der Grenzkohlenwasserstoffe.

Die technisch leicht zugänglichen Grenzkohlenwasserstoffe werden in ausserordentlich grossen Mengen zur Beleuchtung und Heizung verwendet, ferner zur Auflösung von Fetten, Oelen und Harzen, als Schmiermittel für Maschinen und als Salben. Am wichtigsten für die Industrie ist das reiche Vorkommen von Erdöl, *Petroleum*, *Steinöl*, *Naphta*, vor allem in Pennsylvanien und in Canada, in der Krim am schwarzen Meer und in Baku am caspischen Meer, sowie in Ungarn, Galizien, Rumänien und Argentinien. Das Vorkommen von Erdöl in Deutschland am Tegernsee, im Hannover'schen und im Elsass ist nur ein beschränktes. Seit dem Jahre 1859 hat man begonnen, die theils schon im Alterthum bekannten Erdölquellen auszubeuten und neue zu erbohren. (Genaueres s. Höfer: Das Erdöl und seine Verwandten, 1888.)

Um sich einen Begriff von den Mengen zu verschaffen, um die es sich hier handelt, mögen folgende Angaben einige Anhaltspunkte geben: 1897 betrug die Roherdölgewinnung in Amerika ca. 7570000 t, in Russland ca. 7300000 t, in den übrigen Ländern ca. 720500 t, davon in Deutschland 1500 t, die Tonne t zu je 1000 Kilogramm, während sich der Verbrauch in Deutschland damals auf etwa 1000000 t stellte (Wagner's Jahresbericht 1899 N. F. **30**, 124; Chemische Industrie 1901 **24**, 386).

Im rohen Zustande bilden die Erdöle dicke, ölige, braune Flüssigkeiten mit gründlichem Reflex. An der Luft verlieren sie die flüchtigeren Bestandtheile, werden dick und bilden zuletzt den Asphalt. Die Erdöle verschiedener Herkunft sind durchaus verschieden zusammengesetzt. Wahrscheinlich sind die Erdöle das Product einer durch die Erdwärme unter hohem Druck bewirkten trockenen Destillation von Fettbestandtheilen fossiler Thiere. Durch Destillation von Fischthran unter Druck entstehen dem amerikanischen Petroleum ähnliche Producte (Engler B. **26**, 1449; **30**, 2908; **33**, 7; Ochsenius B. **24**, R. 594). Mendelejeff wies zuerst darauf hin, dass sich das Petroleum durch Einwirkung von

Wasser auf die Metallcarbide des heissen Erdinnern gebildet haben könne und Moissan kommt im Anschluss an seine Untersuchungen über Metallcarbide auf diese Ansicht zurück (B. **29**, R. 614).

Das amerikanische Petroleum besteht in seinen niedrig siedenden Antheilen fast ausschliesslich aus Grenzkohlenwasserstoffen und zwar kommen neben den normalen, auch Paraffine der Formeln $R_2.CH.CH.R_2$, CHR_3, CR_4 (B. **32**, 1445; **38**, 1905) darin vor; es enthält aber auch in geringer Menge einige Benzolkohlenwasserstoffe (Cumol und Mesitylen). Im rohen Zustande besitzt es ein specif. Gew. von 0,8—0,92 und destillirt von 30—360° und höher über. Durch fractionirte Destillation werden aus ihm verschiedene technisch verwerthbare Producte gewonnen: Petroleumaether, mit dem specif. Gew. 0,665—0,67, destillirt gegen 50—60° und besteht hauptsächlich aus Pentan und Hexan: Petroleumbenzin, nicht mit dem Benzol des Steinkohlentheers zu verwechseln, hat ein specif. Gew. von 0,68—0,72, destillirt gegen 70—90° und besteht hauptsächlich aus Hexan und Heptan; Ligroïn, von 90—120° siedend, besteht wesentlich aus Heptan und Octan; Brennpetroleum oder raffiniertes Petroleum, siedet von 150—300° und zeigt ein specif. Gew. von 0,78—0,82. (Apparate von Engler und von Abel zur Prüfung des Petroleums auf seine Entzündungstemperatur s. Elsner: die Praxis des Chemikers [1893], S. 399 u. 401; B. **29**, R. 553.) Die höher siedenden Fractionen finden als Schmieröle (Vulcanöl, lubricating oil) Anwendung; in geringer Menge werden aus ihnen auch Vaselin und Paraffin (s. unten) gewonnen.

Das kaukasische Petroleum (aus Baku) hat ein höheres specif. Gew. als das amerikanische und beginnt erst gegen 150° zu destilliren. Es enthält aromatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-6} (C_6H_6 bis $C_{10}H_{14}$), ferner sog. condensirte Naphtene C_nH_{2n-8} (B. **19**, R. 672); letztere finden sich auch in den deutschen Erdölen und Braunkohlenölen (B. **20**, 595). Der in Schwefelsäure unlösliche Antheil des kaukasischen Petroleums besteht fast ausschliesslich aus Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n}, den Naphtenen, die zu den Cycloparaffinen (S. 97) gehören und wahrscheinlich hauptsächlich Pentamethylene sind, vielleicht gemischt mit Hydrirungsproducten der aromatischen Kohlenwasserstoffe: Hexahydroxylol = Octonaphten, Hexahydromesitylen = Nonnaphten (B. **16**, 1873; **18**, R. 186; **20**, 1850, R. 570).

Das galizische Petroleum steht seiner Zusammensetzung nach zwischen dem amerikanischen und dem kaukasischen (A. **220**, 188).

Das deutsche Petroleum (aus Tegernsee und Oelheim) enthält ebenfalls Benzole (mit Schwefelsäure ausziehbar) und besteht grösstentheils aus Grenzkohlenwasserstoffen und sog. Naphtenen (Krämer, B. **20**, 595). Ausserdem kommen in einzelnen Petroleumarten, namentlich im russischen Erdöl auch die eigenthümlichen *Petrolsäuren* vor (Beilstein, Hdb. d. org. Ch., III. Auflage 522; C. 1897 I, 1153).

Mit den natürlich vorkommenden Erdölen in ihrer Zusammensetzung verwandt sind die Theere, welche durch trockene Destillation von Braunkohle (in der Provinz Sachsen) und bituminösen Schiefern (in Schottland und in Gewerkschaft Messel bei Darmstadt im Grossherzogthum Hessen) gewonnen werden. Doch enthalten diese Theere erheblich grössere Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, welche die Naphtene und Paraffine, sowie die namentlich im Braunkohlentheer vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe begleiten (Heusler, B. **28**, 488; **30**, 2743; Z. f. anorg. Ch. 1896, S. 319). Ausser den flüchtigen Kohlenwasserstoffen enthalten diese beiden Theere grosse Mengen von festen Paraffinen.

Mit dem Namen Paraffin bezeichnet man gewöhnlich die höchstsiedenden (über 300°) festen Kohlenwasserstoffe, welche durch Destillation des aus Holz, Torf, Braunkohle und bituminösem Schiefer gewonnenen Theeres erhalten werden. Entdeckt wurde das Paraffin 1830 von Reichenbach im Buchenholztheer. In geringer Menge finden sie sich im amerikanischen Petroleum, in beträchtlicher Menge im Petroleum von Baku. In freiem festen Zustande bilden sie die Erdwachsarten: Ozokerit (in Galizien, Rumänien und Tscheleken, einer Insel im caspischen Meer, B. **16**, 1547), Neftigil (in Baku). Zur Reinigung werden die Rohparaffine mit conc. Schwefelsäure, welche die harzigen Bestandtheile zerstört, behandelt und dann nochmals destillirt. Ohne Destillation gebleichter Ozokerit führt den Namen Ceresin und dient als Ersatz des Bienenwachses. Leichtflüssige Paraffine, zwischen 30—40° schmelzend, werden Vaseline genannt und finden als Salbenkörper Anwendung.

In reinem Zustande bildet das Paraffin eine weisse, durchscheinende, blättrig krystallinische Masse, die in Aether und heissem Alkohol löslich ist. Der Schmelzpunkt der verschiedenen Paraffinarten liegt zwischen 45° und 70°. Sie bestehen hauptsächlich aus einem Gemenge von über 300° siedenden Grenzkohlenwasserstoffen, scheinen aber auch Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n} zu enthalten. In chemischer Beziehung ist das Paraffin äusserst beständig und wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen. Bei der Einwirkung von Chlor auf geschmolzenes Paraffin entstehen Substitutionsproducte.

B. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

1. C_nH_{2n} : Olefine, Alkylene, Alkene.
2. C_nH_{2n-2}: Acetylenreihe, Alkine.
3. C_nH_{2n-2}: Diolefinreihe.
4. C_nH_{2n-4}: Olefinacetylenreihe.
5. C_nH_{2n-6}: Diacetylenreihe.

1. Olefine oder Alkylene C_nH_{2n}.

Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von den Grenzkohlenwasserstoffen durch einen Mindergehalt von 2H. Sie enthalten sämmtlich zwei benachbarte Kohlenstoffatome durch je 2 Affinitäten miteinander verbunden, oder wie man sich auch ausdrückt, sie enthalten eine doppelte Kohlenstoffbindung. Die Olefine addiren leicht, und zwar unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung, zwei einwerthige Atome oder Radicale, wodurch sie in Paraffine oder Derivate derselben übergehen.

Die Namen der Olefine werden aus den Namen der Alkoholradicale mit gleichem Kohlenstoffgehalt gebildet durch Anhängung der Endsilbe »en«: Aethylen aus Aethyl, Propylen aus Propyl, daher für die homologe Reihe der Name: Alkylene. Die »Genfer Namen« ersetzen das yl des Alkoholradicals durch »en«: [Aethen] aus Aethyl, [Propen] aus Propyl, daher für die homologe Reihe der Name: Alkene. Bei längeren Ketten ist die Stelle der doppelten Bindung durch eine zugesetzte Zahl bezeichnet (S. 86).

Die dem Kohlenoxyd CO entsprechende Wasserstoffverbindung $=CH_2$, das Methylen, konnte bis jetzt so wenig wie das $-CH_3$ erhalten werden, stets verbanden sich zwei $=CH_2$ Gruppen zu Aethylen, dem ersten Glied der Reihe. Vom zweiten Glied der Reihe, dem Propylen, an sind mit den Olefinen ringförmige Kohlenwasserstoffe isomer, die sog. **Cycloparaffine** oder **cyclischen Grenzkohlenwasserstoffe**:

mit Propylen ist isomer *Trimethylen* [Cyclopropan] $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$

mit den 3 Butylenen ist isomer *Tetramethylen* [Cyclobutan] $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}$

mit den 5 Amylenen ist z. B. isomer *Pentamethylen* [Cyclopentan] $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2$

mit den Hexylenen ist z. B. isomer *Hexamethylen* *Hexahydrobenzol* [Cyclohexan] $\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}$

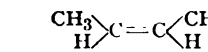
mit den Heptylenen ist z. B. isomer *Heptamethylen* *Suberan* [Cycloheptan] $\begin{matrix}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH_2.$

Im chemischen Character stehen die Cycloparaffine den Paraffinen näher als den mit ihnen isomeren Olefinen, denn sie enthalten nur einfach miteinander verbundene Kohlenstoffatome. Es fehlt ihnen meist die Additionsfähigkeit, denn eine Addition kann sich nur unter Spaltung des Ringes vollziehen. Mit ihren Abkömmlingen bilden die Cycloparaffine den Uebergang von den Fettkörpern zu den aromatischen Substanzen. Bei der Besprechung der Olefine bleiben sie ausser Betracht.

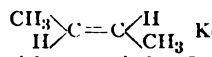
Isomerien treten bei den Olefinen erst bei dem Butylen auf, von welchem drei Modificationen denkbar und bekannt sind:

1. $CH_3-CH_2-CH=CH_2$ Butylen [Buten-1] 2. $CH_3-CH=CH-CH_3$ Pseudobutylen [Buten-2] 3. $CH_2=C(CH_3)_2$ Isobutylen [Methyl-propen].

Das Pseudobutylen ist in zwei geometrisch isomeren (S. 41) Modificationen erhalten worden (A. **313**, 207):



Kochp. 1—1,5° plan-symmetrisches



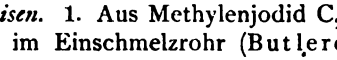
Kochp. 2,5° axial-symmetrisches Pseudobutylen.

Von der Formel C_5H_{10} sind fünf structurisomere Olefine möglich u. s w.

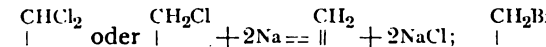
Der Typus für die Olefine ist das Aethylen, das zunächst eingehend betrachtet werden soll.

Aethylen $CH_2=CH_2$ [*Aethen*], *Elayl, ölbildendes Gas* genannt, weil es sich mit Chlor zu einem ölförmigen Körper, dem Aethylenchlorid (s. d.) verbindet. Von dieser Eigenschaft ist der Name Olefine für die homologe Reihe abgeleitet. Das Aethylen entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen; das Steinkohlenleuchtgas enthält 4—5 pCt.

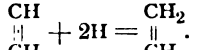
Bildungsweisen. 1. Aus Methylenjodid $C_2H_2J_2$ beim Erhitzen mit Cu auf 100° im Einschmelzrohr (Butlerow):



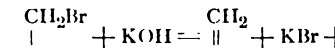
2. Durch Einwirkung von Natrium auf Aethylidenchlorid (Tollens) und Aethylenchlorid, sowie durch Zink aus Aethylenbromid:



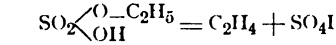
3. Aus Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak und bei der Einwirkung von Acetylen und Wasserstoff auf feinzerteilte Metalle, wie Nickel:



4. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Bromaethyl:

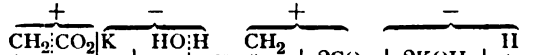


5. Aus Aethylschwefelsäure (s. u.) durch Erhitzen. Diese Bildungsweise wird im Laboratorium gewöhnlich zur Darstellung des Aethylens verwendet (A. **192**, 244):



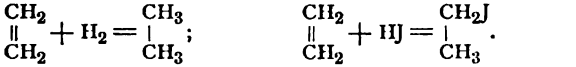
Man kann die Schwefelsäure durch syrupöse Phosphorsäure ersetzen, die bei 200 –220° aus eintropfendem Alkohol ohne Verkohlung Aethylen liefert (C. 1901 II, 177).

6. Durch Electrolyse einer concentrirten Lösung von bernsteinsaurem Kalium (s. Aethan) (Kekulé):

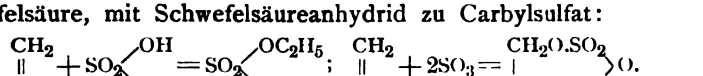


Das Aethylen ist ein farbloses Gas, von eigenthümlichem, süsslichem Geruch. In Wasser ist es nur wenig löslich; Alkohol und Aether lösen gegen 2 Vol. Bei 0° wird es durch den Druck von 42 Atmosphären verflüssigt. Seine kritische Temperatur ist 13°, der kritische Druck beträgt über 60 Atmosphären. Es schmilzt bei —169°, siedet unter gewöhnlichem Druck bei —105° und eignet sich zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen (B. 32, 49). Es brennt mit hellleuchtender Flamme, indem es anfangs in Methan und Acetylen zerfällt (B. 27, R 459). Ein Gemenge von Aethylen und Chlor brennt angezündet mit stark russender Flamme langsam ab. Mit Sauerstoff (3 Vol.) bildet es ein heftig explodirendes Gemenge.

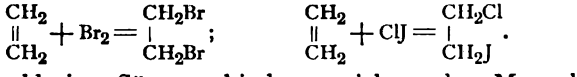
1. Mit Wasserstoff verbindet es sich unter Einwirkung von Platinmohr zu C_2H_6 schon bei gewöhnlicher Temperatur (B. 7, 354). 2. Von conc. Brom- oder Jodwasserstoffsäure wird es bei 100° unter Bildung von C_2H_5Br und C_2H_5J absorbirt:



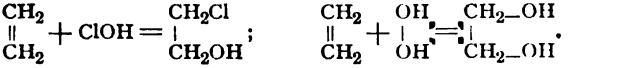
3. Mit Schwefelsäure vereinigt es sich bei 160—174° zu Aethylschwefelsäure, mit Schwefelsäureanhydrid zu Carbylsulfat:



4. Mit Chlor und Brom verbindet es sich sehr leicht, ebenso mit in Alkohol gelöstem Jod und mit den beiden Modificationen von einfach Chlorjod (B. 26, R. 368):



5. Mit unterchloriger Säure verbindet es sich zu dem Monochlorhydrin des Glycols. 6. Das Aethylenglycol selbst aber entsteht aus Aethylen durch vorsichtige Oxydation mit einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, welches wirkt als ob sich Wasserstoffsuperoxyd an Aethylen addire:



Aethylen wirkt auf die Lösung von Mercurisalzen ein unter Bildung von Verbindungen wie $CH_2(OH).CH_2HgCl$, $ClHgCH_2.CH_2.O.CH_2CH_2HgCl$, die als Aethylenglycolabkömmlinge aufzufassen sind (B. **34**, 2906).

Die Homologen des Aethylens. Höhere Olefine finden sich im Braunkohlentheer (B. **28**, 496). Wie für das Aethylen der Aethylalkohol, so bilden für die homologen Olefine die Homologen des Aethylalkohols das Hauptausgangsmaterial.

Bildungsweisen. 1. Man lässt auf die aus den Alkoholen leicht zu erhaltenden Halogenalkyle alkoholische Kali oder Natronlauge einwirken.

Bei dieser Reaction zerfallen die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Haloïdderivate, namentlich die Jodide, besonders leicht (Reactionsgeschwindigkeit C. 1900 I, 1063). Aus Isopropyljodid ist das Propylen, aus dem Jodid des norm. Butylalkohols das α-Butylen, aus dem Jodid des sec. Butylalkohols das β-Butylen und aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols das Isobutylen gewonnen worden und ebenso viele andere. Dieselbe Umwandlung findet beim Erhitzen mit Bleioxyd statt (B. **11**, 414). Die tertiären Jodide liefern auch mit Ammoniak Olefine.

2. Man destillirt die einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ mit wasserentziehenden Mitteln, wie Schwefelsäure, Chlorzink, Phosphorsäure (C. 1901 II, 177) oder Borsäure-Anhydrid, Oxalsäure (C. 1898 I, 557; B. **34**, 3249), wobei denselben 1 Mol. Wasser entzogen wird. Dabei entstehen neben den normalen Olefinen isomere und polymere Verbindungen.

Besonders leicht zerfallen die secundären und tertiären Alkohole. Die höheren Alkohole, welche nicht unzersetzt flüchtig sind, erleiden eine derartige Zersetzung schon beim Erhitzen; so entsteht beim Destilliren des Cetylalkohols $C_{16}H_{34}O$: Ceten $C_{16}H_{32}$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Alkohole entstehen zuerst intermediäre Producte: saure Ester der Schwefelsäure, die sog. Aetherschwefelsäuren (s. d.), welche beim Erhitzen in Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} zerfallen (vgl. Aethylen).

Die höheren Olefine können sehr zweckmässig aus den entsprechenden Alkoholen auch durch Destillation ihrer mit den höheren Fettsäuren gebildeten Ester gewonnen werden, wobei letztere in Olefin und Säure zerfallen (B. **16**, 3018):

$$C_{16}H_{31}O.O.C_{12}H_{25} = C_{16}H_{31}O.OH + C_{12}H_{24}$$

Palmitinsäure-dodecylester Palmitins. Dodecylen.

Auch Xanthogensäureester zerfallen bei relativ niedriger Temperatur in Olefine, Kohlenoxysulfid und Mercaptane (B. **32**, 3332).

3. Aus den Halogenadditionsproducten der Olefine durch Wegnahme des Halogens durch Metalle (s. Aethylen).

4. Aus Alkylammoniumphosphaten durch Hitze (B. **34**, 300).

5. Durch Electrolyse der Kaliumsalze von einigen gesättigten Dicarbonsäuren (s. Aethylen).

6. Auch durch Einwirkung von Zinkalkylen auf bromsub-

stituirte Olefine, z. B. $CH_2{=}CHBr$, welches mit $Zn(C_2H_5)_2$ das α-Butylen oder Aethylaethylen gibt.

7. Nach der Würtz'schen Reaction (S. 89) sind ebenfalls Olefine bereitet worden.

8. Bemerkenswerth ist die Bildung von höheren Alkylenen durch Verkettung der niederen Glieder mit tertiären Alkoholen oder Alkyljodiden. So entsteht aus tertiärem Butylalkohol und Isobutylen, unter Mitwirkung von Zinkchlorid oder Schwefelsäure, Isodibutylen (A. **189**, 65; B. **27**, R. 626):

$$(CH_3)_3C.OH + CH_2{:}C(CH_3)_2 = (CH_3)_3C.CH{:}C(CH_3)_2 + H_2O$$
Isodibutylen.

Die Wirkung des $ZnCl_2$ ist auf die Bildung additioneller Verbindungen zurückzuführen, z. B. vereinigen sich Trimethylaethylen und $ZnCl_2$ zu $(CH_3)_2C{=}CHCH_3{,}2ZnCl_2$, einer krystallisirten Verbindung, die sich mit Wasser in Dimethylaethylcarbinol, mit HCl in das Chlorid des Dimethylaethylcarbinols umwandelt. Dieses Chlorid und Trimethylaethylen verbinden sich zu einem gesättigten Chlorid, welches bei der Destillation unter Abspaltung von Salzsäure in Diamylen übergeht (B. **25**, R. 865).

Beim Erhitzen von β-Isoamylen (S. 103) mit Methyljodid und Bleioxyd entsteht Tetramethylaethylen (B. **16**, 398):

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_3 + CH_3J = (CH_3)_2C{:}C(CH_3)_2 + HJ.$$

Schliesslich entstehen die Olefine, neben den Grenzkohlenwasserstoffen, bei der trockenen Destillation vieler complicirter Kohlenstoffverbindungen und sind daher im Leuchtgas und in den Theerölen enthalten (s. Aethylen).

Eigenschaften und Umwandlungen der Olefine: Ihren physikalischen Eigenschaften nach sind die Olefine den Grenzkohlenwasserstoffen sehr ähnlich; die niederen sind Gase, die mittleren ätherische Flüssigkeiten, während die höheren (von $C_{16}H_{32}$ an) feste Körper bilden. Ihre Kochpunkte liegen meistens um einige Grade höher als die der entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffe.

Dagegen sind sie in ihren chemischen Eigenschaften von den Paraffinen durchaus verschieden, indem sie sich, wie wir das bei dem Aethylen erfahren haben, durch ihre Additionsfähigkeit auszeichnen. Die Olefine sind ungesättigte Verbindungen und vermögen direct zwei einwerthige Atome oder Gruppen zu binden, wobei die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome in die einfache übergeht. So verbinden sie sich:

1. Mit nascirendem Wasserstoff zu Paraffinen mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatomen (s. Aethylen).

2. Mit HBr und besonders leicht mit HJ.

An die mono- und dialkylirten Aethylene lagern sich die Halogenwasserstoffsäuren so an, dass sich das Halogen vorzugsweise mit dem Kohlenstoffatom verbindet, an dem die geringste Anzahl von Wasserstoffatomen steht. Da sich derartige mono- und dialkylsubstituirte Aethylene aus den geeigneten primären Alkoholen durch Abspaltung von Wasser darstellen lassen, so kann man mit

Hülfe dieser Reactionen primäre Alkohole in secundäre, beziehungsweise tertiäre Alkohole umwandeln (S. 128).

Auch mit Fettsäuren vermögen sich die Olefine zu verbinden (B. **25**, R. 463), aber erst bei hoher Temperatur (290—300°), z. B.:

$$C_5H_{11}CH{=}CH_2 + CH_3CO_2H = C_5H_{11}CH(O.CO.CH_3).CH_3$$
Pentylaethylen — sec. Heptylacetat.

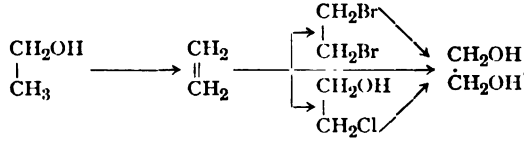
3. Mit concentrirter Schwefelsäure verbinden sich die Olefine zu Alkylschwefelsäuren (s. Aethylen), eine Reaction, die man benutzen kann, um Olefine in Alkohole umzuwandeln und sie von Paraffinen zu trennen (s. S. 98), auf die Schwefelsäure viel weniger leicht einwirkt (C. 1899 I, 967).

4. Ferner verbinden sich die Olefine mit Cl_2, Br_2, J_2, ClJ zu Dihalogeniden (s. Aethylen), die man als neutrale Halogenwasserstoffsäureester von zweisäurigen Alkoholen, Glycolen, auffassen und in diese umwandeln kann.

5. Mit wässeriger unterchloriger Säure vereinigen sich die Olefine zu den sog. Chlorhydrinen, den basischen Salzsäureestern der Glycole (s. Aethylen), wobei das Hydroxyl vornehmlich an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom tritt. (C. 1901 II, 1249).

6. Durch energische Oxydation werden die Olefine an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, während sie unter der Einwirkung verdünnter Permanganatlösung in Glycole übergehen (B. **21**, 1230, 3359).

Durch die drei letzten Reactionen ist man im Stande, einsäurige Alkohole in zweisäurige Alkohole oder Glycole (s. d.) umzuwandeln. Die Olefine spielen die Vermittlerrolle, z. B.:



7. Mit N_2O_3 und N_2O_4 verbinden sich die Olefine zu sog. Nitrositen und Nitrosaten (s. diese), das sind Nitrite und Nitrate der Oxime von Oxyaldehyden und Oxyketonen (C. 1901 II, 1201). Auch Nitrosylchlorid können die Olefine addiren (B. **12**, 169; **27**, 455, R. 467; C. 1901 II, 1201). Aus den Nitrosylchlorid-Additionsproducten regenerirt kochendes Wasser, alkoholisches Kali und Ammoniak das Olefin (B. **29**, 1550).

8. *Polymerisation der Olefine.* Durch Einwirkung von etwas verdünnter Schwefelsäure (B. **29**, 1550), von Chlorzink (C. 1897 I, 360), Fluorbor und anderen Substanzen erleiden viele Olefine schon bei mittlerer Temperatur eine Polymerisirung durch Verkettung mehrerer Molecüle. So entstehen aus dem Isobutylen C_4H_8: Diisobutylen C_8H_{16}, dem Isoamylen C_5H_{10}: Diisoamylen $C_{10}H_{20}$, Triisoamylen $C_{15}H_{30}$ u. a. m. Aehnlich verhalten sich auch Propylen und Butylen; dagegen wird Aethylen weder durch Schwefelsäure (s. o.) noch Fluorbor condensirt. Die hierbei entstehenden Polymeren gehören ebenfalls in die Reihe der Olefine, sie enthalten ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar.

Während das Aethylen nicht verändert wird, polymerisiren sich seine unsymmetrischen Halogen-Substitutionsproducte meist sehr leicht (s. S. 117).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Kochpunkte einiger Homologen des Aethylens, die am bequemsten als Alkylsubstitutionsproducte des Aethylens bezeichnet werden.

Propylen	$CH_3CH{=}CH_2$	-48^0 (B. **33**, 638)
Aethylaethylen	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	-5^0
plan-sym. / axial-sym. Dimethylaethylen .	$CH_3CH{=}CH.CH_3$	$+1^0$ / $+2.5^0$ (S. 98)
unsym. Dimethylaethylen . .	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	-6^0
norm. Proylaethylen	$CH_3CH_2CH_2CH{=}CH_2$	$+39^0$
α-Amylen		
Isopropylaethylen	$(CH_3)_2CH.CH{=}CH_2$	$+21^0$ (C. 1900 I, 1195)
α-Isoamylen		
sym. Methylaethylaethylen . .	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_3$	$+36^0$
β-Amylen		
unsym. Methylaethylaethylen .	$CH_3CH_2 \diagdown C{=}CH_2$	$+31^0$
γ-Amylen	$CH_3 \diagup$	
Trimethylaethylen . . .	$(CH_3)_2C{=}CH.CH_3$	$+36^0$
β-Isoamylen		
Tetramethylaethylen	$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	$+73^0$ (B. **27**, 454).

Ausserdem sind noch zahlreiche höhere Glieder der Olefinreihe bekannt. Von diesen Verbindungen besitzt das Trimethylaethylen oder β-Isoamylen, ***Pental***, eine gewisse Bedeutung, weil es zur Hervorrufung kurz andauernder Narkosen, sowie zur Darstellung des sog. Amylenhydrates oder tertiären Amylalkohols Verwendung findet. Das β-Isoamylen bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Gährungsamylalkohol durch Behandlung mit $ZnCl_2$ entstehenden Gemenges von Olefinen (A. **190**, 332). Bemerkenswerth ist die Bildung von Tetramethylaethylen aus Pinakolylalkohol oder Methyltertiärbutylcarbinol, wobei man die Entstehung von 1,1,2-Trimethyl-trimethylen als Zwischenproduct annehmen kann, das mit H_2O Dimethylisopropylcarbinol gibt, aus dem sich durch Wasserabspaltung Tetramethylaethylen bildet (B. **34**, 3251 Anm.). Beide Kohlenwasserstoffe Tri- und Tetramethylaethylen können aus dem Amylenhydrat beziehungsweise dem Pinakolylalkohol durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure erhalten werden.

Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2}.

Nach dieser empirischen Formel sind 2 Gruppen von Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt:

die Acetylene oder Alkine mit einer dreifachen Bindung,
die Allylene mit zwei doppelten Bindungen.

Die Allylene bezeichnet man auch als Diolefine. Diese Verschiedenheit der Structur äussert sich sehr deutlich in einem verschiedenen chemischen Verhalten, indem nur die Acetylene (mit der Gruppe $\equiv CH$), die Fähigkeit besitzen, Verbindungen einzugehen, in denen der Wasserstoff der Gruppe $\equiv CH$ durch Metalle vertreten ist. Die »Genfer Namen« (S. 52) der Acetylene bildet

man durch Ersatz der Endsilbe yl der Alkoholradicale mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch die Endsilbe »in«, daher die Bezeichnung Alkine.

Acetylene oder **Alkine** C_nH_{2n-2}.

Unter den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nimmt das Acetylen, das Anfangsglied dieser Reihe, eine hervorragende Stellung ein durch seine technische Bedeutung und seine Entstehung durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Ausgezeichnet sind einige Acetylene durch ihr Polymerisationsvermögen. Sie gehen dabei in einfache aromatische Kohlenwasserstoffe über.

Acetylen[1]) [*Aethin*] $CH{\equiv}CH$. Das Acetylen wurde von Edmund Davy zuerst beobachtet und von Berthelot, der den Namen Acetylen einführte, genauer untersucht. 1. Die Synthese des Acetylens bewerkstelligte Berthelot, indem er den electrischen Flammenbogen zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre erzeugte (S. 80):

$$2C + H_2 = CH{\equiv}CH.$$

2. Acetylen stellt man durch Zersetzung der Erdalkalicarbide mit Wasser dar (B. **25**, R. 850; **27**, R. 297):

$$\begin{matrix} C \\ \| \\ C \end{matrix}\!>\!Ca + 2H_2O = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix} + Ca\!<\!\begin{matrix} O\_H \\ O\_H \end{matrix}$$

Ein Zusatz von Formaldehydlösung verlangsamt die Acetylenentwicklung aus Calciumcarbid (C. 1900 II, 1150). Das so bereitete Acetylen ist stets mit Phosphorwasserstoff verunreinigt, von dem man es durch Waschen mit Bromwasser oder besser mit schwach saurer Kupfersulfatlösung und mit einer Lösung von Chromsäure in Schwefelsäure (C. 1900 I, 789, vgl. auch B. **32**, 1879) befreit. In der Technik wird Bleichkalk oder um Bildung von freiem Chlor zu vermeiden, Bleichkalk mit Bleichromat als Reinigungsmasse empfohlen (C. 1900 I, 236; II, 229). Man hebt das Acetylen zweckmässig nicht in Metallgasometern auf (C. 1900 I, 954). In immer wachsendem Umfange findet das Acetylen aus Calciumcarbid zu Beleuchtungszwecken Verwendung.

3. Aus dem Methan kann man es durch Vermittelung von $CHCl_3$ bereiten, dem man das Chlor durch glühendes Kupfer oder durch Erhitzen mit Natrium (Fittig) entzieht. Noch leichter gehen $CHBr_3$ (B. **25**, R. 108) und CHJ_3 durch Behandlung mit Silber oder Zinkstaub in Acetylen über:

$$2CH_4 \longrightarrow 2CHCl_3 \xrightarrow{Na} \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}.$$

4. Früher stellte man das Acetylen stets aus Aethylenbromid

[1]) Calciumcarbid und Acetylen von Fr. Liebetanz, 1898.

mit alkoholischer Kalilauge dar (A. **191**, 268). Das Aethylenbromid verliert erst ein Molecül Bromwasserstoff und geht in Monobrom-aethylen oder Vinylbromid über, dieses verliert abermals ein Molecül Bromwasserstoff unter Bildung von Acetylen:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \xrightarrow{Br_2} \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} + KBr + H_2O$$

$$\begin{array}{l} CHBr \\ \| \\ CH_2 \end{array} + KOH = \begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \end{array} + KBr + H_2O.$$

Da man das Aethylen stets aus Aethylalkohol und Schwefelsäure bereitet, so ist durch diese Bildungsweise das Acetylen genetisch mit dem Aethylalkohol verknüpft.

5. Ferner entsteht Acetylen bei der Electrolyse der Alkalisalze der beiden isomeren Dicarbonsäuren, Maleïnsäure und Fumarsäure (Kekulé A. **131**, 85):

$$\begin{array}{l} CH{\cdot}CO_2|K \\ \| \quad\quad : \\ CH{\cdot}CO_2|K \end{array} + \begin{array}{l} HO{:}H \\ : \quad : \\ HO{:}H \end{array} = \begin{array}{l} CH \\ \| \\ CH \end{array} + 2CO_2 + 2KOH + \begin{array}{l} H \\ | \\ H \end{array} \text{ (s. S. 81).}$$

6. Acetylen entsteht auch aus Propargylaldehyd durch Natronlauge.

7. Bemerkenswerth ist, dass sich das acetylenmonocarbonsaure Kalium und das acetylendicarbonsaure Silber beim Erwärmen mit Wasser glatt in Kohlensäure und Acetylen beziehungsweise Acetylensilber umwandeln (A. **272**, 139). Die Beständigkeit der Dicarbonsäuren wird demnach wesentlich von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome, an denen die Carboxylgruppen stehen, beeinflusst.

$$C_4O_4Ag_2 = C_2Ag_2 + 2CO_2.$$

Acetylen entsteht ferner in der Glühhitze, so beim Durchleiten der Dämpfe durch glühende Röhren aus vielen Kohlenstoffverbindungen, wie Alkohol, Aether, Methan, Aethylen. Es findet sich daher in kleiner Menge im Leuchtgas, dessen eigenthümlichen Geruch es mit verursacht.

Eigenschaften: Das reine Acetylen ist ein Gas von ätherischem angenehmem Geruch, das sich bei $+1^0$ unter dem Druck von 48 Atm. verflüssigt. Bei raschem Verdunsten erstarrt das Acetylen und sublimirt dann bei -82^0 (B. **33**, 638). Es ist eine stark endothermische Verbindung, deren Bildungswärme -61 Cal. beträgt. In Wasser ist es wenig löslich, leichter in Alkohol und Aether, leicht in Methylal, Acetal, Aethylacetat und Aceton (C. 1897 I, 800). Es brennt mit stark russender Flamme und bildet mit Luft (9 Vol.) und besonders mit Sauerstoff ($2^1/_2$ Vol.) heftig explodirende Gasgemenge. Ein mächtiges Sprengmittel ist eine Mischung von festem Acetylen und flüssigem Sauerstoff (Anschütz). Unter gewissen Bedingungen zerfällt das Acetylen

unter Wärmeentwicklung und plötzlicher Volumvermehrung. Unter erhöhtem Druck und noch mehr natürlich bei verflüssigtem Acetylen ist diese Zersetzung ausserordentlich gefährlich (C. 1897 II, 332; 1899 I, 1018).

Umwandlungen. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Acetylen in Aethylen (S. 98) und Aethan (S. 88) übergeführt. Gewöhnlicher Wasserstoff und Acetylen, $\overline{2}$ Vol. auf 1 Vol., vereinigen sich in Berührung mit Platinschwarz zu Aethan (B. **7**, 352). Aehnlich wirken fein zertheiltes Ni, Co, Fe und Cu (C. 1899 I, 1270; 1900 II, 528), daneben entstehen höher moleculare Condensationsproducte. Mit HCl und HJ verbindet sich Acetylen zu CH_3CHCl_2 beziehungsweise CH_3CHJ_2.

Mit Chlorgas reagirt es im Sonnenlicht sehr energisch unter Verpuffung. Mit $SbCl_5$ vereinigt es sich zu einer krystallinischen Verbindung, die beim Erhitzen in Dichloraethylen CHCl:CHCl und $SbCl_3$ zerfällt. Mit Brom vereinigt es sich zu $C_2H_2Br_2$ und $C_2H_2Br_4$ (A. **221**, 138). In Berührung mit $HgBr_2$ und anderen Quecksilbersalzen verbindet sich Acetylen mit Wasser zu Aldehyd, der auch entsteht, wenn man Acetylen mit Wasser auf 325° erhitzt oder Acetylen in verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas HgO einleitet (C. 1898 II, 1007). Mit rauchender Schwefelsäure gibt Acetylen Acetaldehyddisulfosäure (s. d.). Mit ClOH und BrOH verbindet sich Acetylen zu Dichlor- und Dibromacetaldehyd (C. 1900 II, 29). Mit Mercurinitrat verbindet sich Acetylen in wässeriger Lösung zu einer Verbindung, die auch aus Acetaldehyd erhalten werden kann $\begin{matrix}NO_3Hg\\OHg_2\end{matrix}\!\!>\!C\!-\!C\!<\!^{H}_{O}$ (B. **28**, R. 174; **31**, 2783). In Berührung mit Kalilauge und Luft geht es im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure über. Vgl. ferner Pyrazol Bd. II. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus Acetylen: Nitroform $CH(NO_2)_3$ (C. 1901 II, 177).

In der Rothgluth polymerisirt sich das Acetylen, indem aus drei Molecülen ein Molecül Benzol entsteht C_6H_6, einer der wichtigsten Uebergänge von den aliphatischen zu den aromatischen Verbindungen, zugleich eine Synthese des Grundkohlenwasserstoffs der aromatischen Substanzen (Berthelot).

Dieser Uebergang findet bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn man Acetylen über pyrophorisches Eisen, Nickel, Cobalt oder Platinschwamm leitet (B. **29**, R. 540). Verhalten gegen Kupfer vgl. B. **32**, 2381.

Metallverbindungen des Acetylens: Die beiden Wasserstoffatome des Acetylens sind durch Metallatome ersetzbar. Die Acetylenalkali- und Acetylenerdalkalimetalle sind in der Hitze beständig und werden durch Wasser unter Entwicklung von Acetylen zersetzt. Acetylenkupfer und Acetylensilber sind trocken ausserordentlich explosiv, aber beständig gegen Wasser. Sie liefern mit Säuren reines Acetylen.

Acetylennatrium CH≡CNa und CNa≡CNa entstehen, wenn man Natrium in Acetylengas erhitzt (C. 1897 I, 966; 1899 I, 174). **Acetylencalcium** oder

Calciumcarbid C_2Ca wird erhalten, wenn man CaO mit C in der Glühhitze reducirt (Wöhler 1862), also ein Gemisch aus Calciumoxyd und Zuckerkohle im electrischen Ofen auf 3500° erhitzt (Moissan, B. **27**, R. 238; C. 1899 II, 1093). Man kann Calciumcarbid auch aus CaO, C und Al ohne den electrischen Strom herstellen (C. 1900 I, 80). Es bildet eine homogene, schwarze Schmelze von krystallinischem Bruche. Lässt man in einen hohen, mit gesättigtem Chlorwasser gefüllten Cylinder Stücke von Calciumcarbid fallen, so vereinigt sich das entwickelte Acetylen mit dem Chlor unter Feuererscheinung, in der Flüssigkeit steigen leuchtende Gasblasen auf und an der Oberfläche bilden sich russende Flammen. **Lithiumcarbid** C_2Li_2 (B. **29**, R. 210).

Acetylensilber C_2Ag_2, ein weisser Niederschlag, und **Acetylenkupfer** C_2Cu_2 (B. **25**, 1097; **26**, R. 608; **27**, R. 466), ein rother Niederschlag, entstehen beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silberlösung und in ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Die trockenen Verbindungen explodiren heftig beim Erhitzen, das Acetylensilber schon beim leisen Reiben mit einem Glasstab. Aus Silbernitratlösung fällt Acetylen die Verbindung $HC{\equiv}CAg.NO_3Ag$ (B. **28**, 2108). **Acetylengold** C_2Au_2, gelber Niederschlag, den Acetylen in einer ammoniakalischen Gold-Natriumthiosulfatlösung hervorruft (C. 1900 I, 755). Aus diesen Metallverbindungen kann man durch Säuren reines Acetylen abscheiden. Die Kupferverbindung dient zum Nachweis von Acetylen in Gasgemischen. **Acetylenquecksilber** C_2Hg wird aus alkalischen Quecksilberoxydlösungen als weisser Niederschlag gefällt, der bei schnellem Erhitzen heftig explodirt; **Acetylenquecksilberchlorid** $C_2(HgCl)_2$ fällt beim Durchleiten von Acetylen durch Sublimatlösungen, ist nicht explosiv (B. **27**, R. 83,466), $Cl.CH{=}CHHgCl$ Schmp. 129° fällt beim Einleiten von Acetylen in eine salzsaure Sublimatlösung (C. 1898 I, 925). Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Metallammoniumverbindungen s. C. 1899 I, 174.

Die Homologen des Acetylens. Mit den Homologen des Acetylens sind Diolefine von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer z. B. mit $CH_3C{\equiv}CH$ Methylacetylen, Allylen: $CH_2{=}C{=}CH_2$ Allen, mit $CH_3C{:}CCH_3$ Dimethylacetylen, Crotonylen: $CH_2{:}CH.CH{:}CH_2$ Divinyl.

Analog wie das Acetylen werden die höheren Homologen desselben meist aus den Monohalogen-Substitutionsproducten und den Dihalogen-Additionsproducten der Olefine, den *Olefindibromiden*, durch alkoholische Kalilauge bereitet z. B. aus $CH_3CCl{=}CH_2$: Allylen, aus $CH_3CHBr{-}CHBrCH_3$: Crotonylen. Aus den Dibromiden der höheren Olefine sind so eine ganze Anzahl höhere homologe Acetylene dargestellt worden (B. **33**, 3586). Ferner werden aus den Aldehydchloriden und Ketonchloriden durch alkoholische Kalilauge Alkine erhalten z. B. aus Oenanthylidenchlorid: Oenanthyliden $CH_3[CH_2]_4C{\equiv}CH$ (C. 1900 II, 1231).

Bei stärkerem Erhitzen mit alkoholischem Kali erfolgt häufig eine Umlagerung des zunächst gebildeten Acetylens. So entsteht aus Aethylacetylen $C_2H_5.C{\equiv}CH$ Dimethylacetylen $CH_3.C{=}C.CH_3$, aus Propylacetylen $C_3H_7.C{=}CH$ entsteht Aethylmethylacetylen $C_2H_5.C{=}C.CH_3$ (B. **20**, R. 781). Aus unsymmetrischen entstehen symmetrischer gebaute Verbindungen.

Die umgekehrte Umlagerung erfolgt zuweilen beim Erhitzen mit metallischem Natrium: aus Aethylmethylacetylen entsteht Propylacetylen, aus Dimethylallen $(CH_3)_2C{=}C{=}CH_2$ entsteht Isopropylacetylen (B. **21**, R. **177**).

Andere Bildungsreactionen des Acetylens, wie die Electrolyse ungesättigter zweibasischer Säuren sind vereinzelt auch zur Gewinnung homologer Acetylene verwendet worden. So entsteht bei der Electrolyse der Alkalisalze von Mesaconsäure und Citraconsäure: Allylen.

Wie das Acetylen, so vereinigen sich seine Homologen mit nascirendem Wasserstoff zu Olefinen, die alsdann in Paraffine übergehen können. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen entstehen zunächst mono- und dihalogensubstituirte Olefine, die durch weitere Addition von Halogenwasserstoffen oder Halogenen sich in di-, tri- und tetrahalogen-substituirte Paraffine umwandeln.

Unterchlorige und unterbromige Säure geben mit Alkinen Dichlor- und Dibromketone, z. B. entsteht aus Allylen $CH_3.C{=}CH + 2BrOH$ das asymmetrische Dibromaceton (C. 1900 II, 29) aus Methylaethylacetylen $C_2H_5C{=}C.CH_3$ und 2ClOH das α-Dichlorpropylmethylketon $CH_3CH_2CCl_2.CO.CH_3$ (B. **28**, R. 781).

Durch Erhitzen mit Wasser auf 325° geben die Alkylacetylene Ketone (B. **27**, R. 750; **28**, R. 173).

Characteristisch für alle monoalkylirten Acetylene ist wie für das Acetylen selbst ihre Fähigkeit, bei der Einwirkung auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und Kupferoxydulsalzen feste krystallinische Verbindungen zu geben, aus welchen beim Erwärmen mit Salzsäure wieder die Acetylene regenerirt werden (s. u.). Es beruht hierauf ein bequemes Verfahren, die Acetylene von anderen Gasen zu trennen und rein darzustellen.

Durch concentrirte Schwefelsäure werden die Acetylene absorbirt, wobei sich einige zu aromatischen Kohlenwasserstoffen polymerisiren.

Wie sich das Acetylen bei Gegenwart von $HgBr_2$ und anderen Quecksilbersalzen mit Wasser zu Aldehyd verbindet, so Allylen C_3H_4 zu Aceton C_3H_6O, Valerylen C_5H_8 zu einem Keton $C_5H_{10}O$ (B. **14**, 1540; **17**, 28). In gleicher Weise wirkt häufig auch mässig verdünnte Schwefelsäure ein (s. unten).

Die folgende Zusammenstellung enthält die Kochpunkte einiger Acetylene:

		Kochp.
Allylen, Methylacetylen [Propin]	$CH_3.C{\equiv}CH$	Gas
Crotonylen, Dimethylacetylen [2-Butin]	$CH_3.C{=}C.CH_3$	27°
Aethylacetylen [3-Butin]	$C_2H_5.C{\equiv}CH$	18°
Methyl-aethylacetylen [3-Pentin]	$C_2H_5.C{=}C.CH_3$	55°
norm. Propylacetylen [4-Pentin]	$n\text{-}C_3H_7.C{\equiv}CH$	48°
Isopropylacetylen [3-Methyl-1-Butin]	$(CH_3)_2CH.C{\equiv}CH$	28°.

Von diesen beanspruchen das Allylen und das Crotonylen Berücksichtigung, weil sie sich in Berührung mit conc. Schwefelsäure in sym. *Trimethylbenzol* beziehungsweise *Hexamethylbenzol* umwandeln.

$3CH_3C{\equiv}CH \longrightarrow C_6H_3[1,3,5](CH_3)_3$ Mesitylen

$3CH_3C{=}CCH_3 \longrightarrow C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol.

Behandelt man die Natriumalkine mit Säurechloriden, so erhält man Alkinketone z. B. aus Oenanthylidennatrium mit Acetylchlorid das Oenanthylidenmethylketon: $CH_3[CH_2]_4C{\equiv}C.COCH_3$ (C. 1900 II, 1231). Mit Trioxymethylen geben die Natriumalkine in Natriumalkoholate der Alkinalkohole über (C. **1902** II, 629).

Ueber höhere Alkylacetylene vgl. B. **25**, 2245; **33**, 3586.

3. Diolefine C_nH_{2n-2}.

Die Diolefine vermögen keine Silber- und Kupferverbindungen zu geben, allein sie bilden mit Quecksilbersulfat und Quecksilberchlorid in wässriger Lösung Niederschläge (B. 21, R. 185, 717; 24, 1692). Die »Genfer Namen« für die Diolefine sind so gebildet, dass die Zahl der doppelten Bindungen durch ein der Endsilbe »en« vorausgehendes »di« ausgedrückt wird, z. B. [Propadiën] für sym. Allylen.

Man stellt die Diolefine dar durch Abspalten von Bromwasserstoff aus Dibromiden von Paraffinen mittelst alkoholischer Kalilauge oder Chinolin, sowie durch Erhitzen der Phosphate von Diaminen (B. **34**, 300).

Von den zahlreichen hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen sind folgende ihrer genetischen Beziehungen halber bemerkenswerth:

Allen, sym. Allylen [Propadiën]	$CH_2{=}C{=}CH_2$	Gas
Divinyl, Erythren [1, 3-Butadiën] Pyrrolylen	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$	-5^0
Piperylen, α-Methylbutadiën	$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$	42^0
Isopren, β-Methylbutadiën	$CH_2{=}CH{-}C(CH_3){=}CH_2$	35^0
Diisopropenyl, β,γ-Dimethylbutadiën	$CH_2{=}C(CH_3){-}C(CH_3){=}CH_2$	71^0
Diallyl [1, 5-Hexadiën]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$	59^0
Conylen [1, 4-Octadiën]	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2CH_2CH_3$	126^0.

Das **symmetrische Allylen** ist durch Electrolyse von itaconsaurem Kalium erhalten worden (S. 81).

Divinyl, Erythren, Pyrrolylen, Butadiën findet sich im comprimirten Leuchtgas und dient als Ausgangsmaterial zur Synthese des Erythrits, aus dem es durch Kochen mit Ameisensäure entsteht. Das Divinyl wird auch Pyrrolylen genannt, weil es durch Aufspaltung von Pyrrolidin oder Tetrahydropyrrol (Bd. II) erhalten wurde (B. **19**, 569; A. **308**, 333).

Piperylen und **Conylen** bilden sich auf analoge Weise aus Piperidin (B. II) beziehungsweise Coniin (B. II) wie das Pyrrolylen aus Pyrrolidin (B. **14**, 665, 710; A. **319**, 226).

Isopren, ein Destillationsproduct des Kautschuks, steht in nahen Beziehungen zu den Terpenen, man bezeichnet es als *Hemiterpen,* und geht durch freiwillige Polymerisation in Dipenten oder Cinen (Bd. II), sowie wieder in Kautschuk (Bd. II und B. **25**, R. 644) über. Es ist aus β-Methylpyrrolidin erhalten worden (C. 1898 I, 247; 1897 II, 739) und daher als **Methyldivinyl** $CH_2{:}C(CH_3).CH{:}CH_2$ zu betrachten; mit 2BrH gibt es β-Dimethyltrimethylenbromid (C. 1897 I, 457), mit Brom ein Di- und ein Tetrabromid (C. 1900 I, 859).

Diisopropenyl entsteht aus Tetramethylaethylendichlorid, dem Einwirkungsproduct von HCl auf Pinakon, mit alkoholischer Kalilauge (C. 1900 II, 1061).

Diallyl entsteht aus Allyljodid mit Natrium (s. Hexylerythrit).

4. Olefinacetylene C_nH_{2n-4}.

Mit diesem Namen mögen die Kohlenwasserstoffe bezeichnet werden, die sowohl doppelt als dreifach gebundene Kohlenstoffatompaare im Molecül enthalten. Eine ganze Anzahl dieser Verbindungen ist bekannt, allein keine beansprucht eine besondere Bedeutung.

5. Diacetylene C_nH_{2n-6}.

Diacetylen $HC{=}C{-}C{=}CH$ entsteht aus Diacetylendicarbonsäure (s. d.) und ist ein Gas, das ähnlich wie Acetylen eine Silberverbindung bildet.

Mit dem Benzol isomer sind die beiden Kohlenwasserstoffe Dipropargyl und Dimethyldiacetylen.

Dipropargyl $CH{-}C.CH_2{-}CH_2.C{\equiv}CH$, aus Diallyltetrabromid mit Kalilösung dargestellt, bildet eine durchdringend riechende, bei 85^0 kochende Flüssigkeit, von der sich wie vom Acetylen eine Silber- und eine Kupferverbindung ableitet. Beim Stehen verharzt es.

Dimethyldiacetylen $CH_3.C{-}C{-}C{-}C{-}CH_3$, aus Allylenkupfer erhalten, schmilzt bei 64^0 und kocht bei 130^0 (B. **20**, R. 564).

Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe.

Wenn in den Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome durch Halogene vertreten werden, so entstehen die sog. Halogensubstitutionsproducte.

Die Anzahl N der Substitutionsproducte in normalen Kohlenwasserstoffen kann man für eine gerade Zahl von n Kohlenstoffatomen nach der Formel

$$N = 8 \times 3^{\frac{n-2}{2}} + 2 \times 3^{\frac{n-2}{2}}$$

und für eine ungerade Zahlen nach der Formel

$$N = 8 \times 3^{\frac{n-2}{2}} + 2 \times 3^{\frac{n-1}{2}}$$

berechnen, wobei allerdings der Grundkohlenwasserstoff, bei dem die Substitution 000 beträgt, mitgezählt ist.

Ist $n = 2$, so ist $N = 10$, ist $n = 3$, so ist $N = 30$,
$n = 4$ $N = 78$, $n = 5$ $N = 234$,
$n = 6$ $N = 666$, $n = 7$ $N = 1998$.

Also sind von Aethan 9 Chlorsubstitutionsproducte ableitbar[1]) u. s. w.

Bei der Besprechung der Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sind uns die Halogenderivate derselben auf Schritt und Tritt begegnet. Wir haben auch diejenigen Bildungsweisen dieser Halogenderivate bereits kennen gelernt, die von den Kohlenwasserstoffen ausgehen. Es sind die folgenden:

1. Bildung durch directe Substitution aus Grenzkohlenwasserstoffen. Bei dem Methan (S. 88) und dem Aethan

[1]) Diese Formeln verdankt der Verfasser der Güte des Herrn Geheimrath A. v. Baeyer in München.

(S. 89) wurde hervorgehoben, dass diese sonst so beständigen Körper durch Chlor angegriffen werden. Für jedes Wasserstoffatom, das durch Chlor ersetzt wird, bildet sich gleichzeitig ein Molecül Chlorwasserstoff, bis sämmtlicher Wasserstoff substituirt ist. Aus Methan CH_4 wird Tetra- oder Perchlormethan CCl_4, aus Aethan C_2H_6 wird Hexa- oder Perchloraethan C_2Cl_6.

Die Einwirkung von freiem Chlor auf die Paraffine wird wie die Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff erleichtert durch Sonnenlicht (Anorg. Ch. 10. Aufl., S. 45), ferner durch sog. Chlorüberträger, wie einer kleinen Menge Jod, dessen Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von JCl_3 (Anorg. Ch. 10. Aufl., S. 66) beruht, oder von $SbCl_5$, das beim Erhitzen in $SbCl_3$ und Cl_2 zerfällt, durch $AlCl_3$ (C. 1900 II, 720) u. a. m. Bei sehr energischer Chlorirung tritt Spaltung der Kohlenstoffketten ein (B. **8**, 1296; **10**, 801). Als Endproducte der Chlorirung entstehen CCl_4 und Hexa- oder Perchlorbenzol C_6Cl_6, während sich intermediär Perchloraethan C_2Cl_6 und Perchlormesol bilden (B. **24**, 1011).

Brom wirkt ebenfalls unmittelbar substituirend, besonders in der Wärme, oder im Sonnenlicht, oder mit $AlBr_3$ als Ueberträger (C. 1900 II, 720).

Ein vortrefflicher Ueberträger von Cl, Br und J ist Eisen, dessen Wirkung auf der Bildung und Zersetzung von Ferrihalogenverbindungen beruht (A. **225**, 196; **231**, 158). Wendet man Eisen als Bromüberträger an, so geht jeder normale Grenzkohlenwasserstoff in dasjenige Bromid über, welches ebenso viel Bromatome enthält, als er selbst Kohlenstoffatome zählt (B. **26**, 2436), indem an jedes Kohlenstoffatom ein Bromatom tritt.

Jod wirkt gewöhnlich nicht substituirend, da die eventuell gebildeten Jodproducte durch zugleich entstehenden Jodwasserstoff wieder reducirt werden:

$$C_3H_7J + HJ = C_3H_8 + J_2.$$

Lässt man aber Jod bei Gegenwart solcher Substanzen einwirken, welche HJ zu binden oder zu zersetzen vermögen, wie Jodsäure und Quecksilberoxyd, so erfolgt häufig Substitution:

$$5C_3H_8 + 2J_2 + JO_3H = 5C_3H_7J + 3H_2O,$$
$$2C_3H_8 + 2J_2 + HgO = 2C_3H_7J + H_2O + HgJ_2.$$

Man erhält bei der directen Substitution meist ein Gemenge von Mono- oder Poly-Substitutionsproducten, welche durch fractionirte Destillation oder Krystallisation zu trennen sind.

2. Mono- und Polychlorparaffine kann man durch Behandlung mit $AlBr_3$ in Mono- und Polybromparaffine umwandeln (C. 1901 I, 878). In Bromparaffinen kann man das Brom theilweise mittelst SbF_3 durch Fluor ersetzen (C. 1899 II, 281; 1901 II, 804).

3. Die ungesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, die Olefine (S. 101) und Acetylene (S. 108), addiren Chlor-, Brom- und besonders leicht Jodwasserstoff. Die Halogenwasserstoffsäure kann man in Eisessig gelöst (B. **11**, 1221) anwenden oder in conc. wässeriger Lösung.

4. Noch leichter als die Halogenwasserstoffsäuren werden die freien Halogene von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen aufgenommen (S. 102).

Zwei weitere Reactionen, die oben im Vorübergehen schon angedeutet wurden, führen von sauerstoffhaltigen aliphatischen Abkömmlingen zu Halogensubstitutionsproducten:

5. Ersatz der Hydroxylgruppen der Alkohole durch Fluor, Chlor, Brom, Jod mittelst der Halogenwasserstoffsäuren oder mittelst Chlor-, Brom- und Jodphosphor-Verbindungen (S. 139).

6. Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Phosphorchlorürbromid oder Phosphorpentabromid auf Aldehyde und Ketone.

Eingehender werden wir diese letzteren Bildungsweisen bei den einzelnen Gruppen der Halogensubstitutionsproducte behandeln.

Umwandlungen der Halogenverbindungen. Ueber Umwandlung von Chlor- und Bromparaffinen siehe Bildungsweisen 2 (S. 111). Von den Halogensubstitutionsproducten sind die Jodverbindungen am unbeständigsten, sie röthen sich leicht im Licht unter Ausscheidung von Jod. Die wasserstoffreichen Chloride und Bromide brennen mit grün gesäumter Flamme (S. 9).

1. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure oder Eisessig, Natriumamalgam und Wasser) können alle Halogenderivate durch allmählichen Ersatz der Halogenatome in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe übergeführt werden (S. 88):

$$CHCl_3 + 6H = CH_4 + 3HCl.$$

Man nennt diesen Vorgang eine Rückwärtssubstitution.

2. Bei der Einwirkung von Aetznatron oder Aetzkali in alkoholischer Lösung werden die wasserstoffhaltigen Halogenderivate häufig unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Verbindungen übergeführt (S. 98):

$$CH_3.CH_2.CH_2Br + KOH = CH_3.CH{:}CH_2 + KBr + H_2O$$

Diese Abspaltung findet bei den Monohalogenverbindungen stets in der Weise statt, dass das Halogen den Wasserstoff des am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenstoffatomes nach sich zieht (S. 100). Eine solche Abspaltung tritt zuweilen auch beim Erhitzen ein. Viele andere Reactionen der Halogenverbindungen sind später zu behandeln.

A. Halogenparaffine.

1. Monohalogenparaffine, Alkylhaloïde $C_nH_{2n+1}X$.

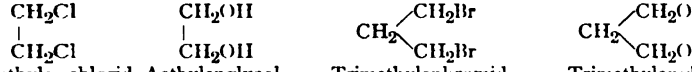
Die Monohalogenparaffine oder Alkylhaloïde sind mit den Alkoholen durch Reactionen genetisch verknüpft, die fast stets als Darstellungsmethoden der Alkylhaloïde dienen. Die Monojodparaffine kann man aus den Paraffinen überhaupt nicht durch Substitution darstellen. Vergleicht man die Formeln der Alkylhaloïde mit den Formeln der Halogenwasserstoffsäuren:

HFl	HCl	HBr	HJ
C_2H_5Fl	C_2H_5Cl	C_2H_5Br	C_2H_5J

so sieht man, dass man sie auch auffassen kann als Halogenwasserstoffsäuren, deren Wasserstoffatom durch einen Kohlenwasserstoffrest vertreten ist. Da diese Kohlenwasserstoffreste in Verbindung mit dem Wasserrest die einwerthigen oder einsäurigen Alkohole bilden, so werden sie auch Alkoholradicale oder Alkyle genannt. Säuren, deren durch Metall vertretbarer Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten ist, nennt man Säureester. Die Monohalogenalkyle werden daher als Halogenwasserstoffsäureester an der Spitze der Säureester der einsäurigen Alkohole abgehandelt.

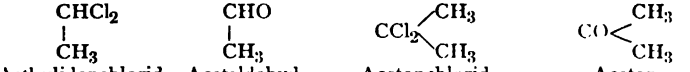
2. Dihalogenparaffine $C_nH_{2n}X_2$.

a) Dihalogenparaffine, deren beide Halogenatome an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen, kann man als Halogenwasserstoffsäureester der zweisäurigen Paraffinalkohole oder Glycole betrachten, bei denen sie abgehandelt werden und aus denen sie erhalten werden können:



Aethylenchlorid Aethylenglycol Trimethylenbromid Trimethylenglycol.

b) Dihalogenparaffine, deren beide Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom stehen, kann man als *Aldehydhaloïde* bezeichnen, wenn das Kohlenstoffatom ein endständiges ist, und als *Ketonhaloïde*, wenn das Kohlenstoffatom ein mittelständiges ist. In der That können diese Verbindungen, wie oben erwähnt, aus Aldehyden und Ketonen mit Phosphorpentahaloïden dargestellt werden. Wir werden sie daher im Anschluss an die Aldehyde und Ketone abhandeln:



Aethylidenchlorid Aldehydchlorid Acetaldehyd Acetonchlorid β-Dichlorpropan Aceton

Hier soll hervorgehoben werden, dass die unsymmetrischen Dihalogenaethane, z. B. $CH_3.CHCl_2$ Aethylidenchlorid, niedriger sieden und ein geringeres specifisches Gewicht haben, als die entsprechenden symmetrischen Isomeren, z. B. $CH_2Cl.CH_2Cl$ Aethylenchlorid.

3. Polyhalogenparaffine.

Diejenigen Polyhalogenparaffine, welche nur je ein Halogenatom an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, werden im

Anschluss an die entsprechenden polysäurigen Paraffinalkohole abgehandelt.

Von den Trihalogenparaffinen, welche die drei Halogenatome an demselben Kohlenstoffatom enthalten, sind die Trihalogenmethane die einfachsten und wichtigsten Vertreter:

$CHFl_3$	$CHCl_3$	$CHBr_3$	CHJ_3
Fluoroform	Chloroform	Bromoform	Jodoform.

Sie stehen in so inniger Beziehung zur Ameisensäure und ihren Abkömmlingen, dass sie im Anschluss an diese Säure besprochen werden sollen.

Von den Tetrahalogenparaffinen sind zunächst die Tetrahalogenmethane hervorzuheben, die zur Kohlensäure in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Trihalogenmethane zur Ameisensäure und daher bei der Kohlensäure abgehandelt werden:

CFl_4	CCl_4	CBr_4	CJ_4
Tetrafluormethan	Tetrachlormethan	Tetrabrommethan	Tetrajodmethan.

Man nennt diese Verbindungen auch Perhalogenmethane, um damit auszudrücken, dass es Methane sind, bei denen der Wasserstoff durchgängig durch Halogene substituirt ist.

Polyhalogenaethane: Die folgende Tabelle enthält die Kochpunkte der bekannten Polychlor- und Polybromaethane.

Name	Formel	F.	Kp.	Formel	F.	Kp.
Vinyltrichlorid β-Trichloraethan	CH_2Cl $\dot{C}HCl_2$	—	114°	CH_2Br $\dot{C}HBr_2$	—	187—188°
Aethenyltrichlorid α-Trichloraethan Methylchloroform	CCl_3 $\dot{C}H_3$	—	74,5°	—	—	—
Acetylentetrachlorid symmetrisch	$CHCl_2$ $\dot{C}HCl_2$	—	147°	$CHBr_2$ $\dot{C}HBr_2$	—	102° (12 mm)
Acetylidentetrachlorid unsymmetrisch	CCl_3 $\dot{C}H_2Cl$	—	129°	CBr_3 $\dot{C}H_2Br$	—	105° (13,5 mm)
Pentachloraethan	CCl_3 $\dot{C}HCl_2$	—	159°	CBr_3 $\dot{C}HBr_2$	54°	zers. sich
Perchloraethan	CCl_3 $\dot{C}Cl_3$	187°	subl.	CBr_3 $\dot{C}Br_3$	—	zersetzt sich bei 200 210° ohne zu schmelzen

Ueber die Beziehungen zwischen Kochpunkten und specifischen Volumen halogensubstituirter Aethane s. B. **15**, 2559. Ueber das Brechungsvermögen gebromter Aethane s. Z. physik. Ch. **2**, 236.

Die Polychlor- und Polybromaethane haben wenige genetische Beziehungen zu den ihnen entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die Bildungsweisen und Umsetzungen der polyhalogensubstituirten Aethane hängen auf das Engste zusammen mit den Bildungsweisen und Umsetzungen der halogensubstituirten Aethylene und Acetylene, über die im nächsten Abschnitt (S. 115) eine schematische Uebersicht gegeben wird und vor denen sie daher abgehandelt werden.

Hier soll nur hervorgehoben werden, dass durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Aethylchlorid und Aethylidenchlorid zunächst das **Methylchloroform** oder **α-Trichloraethan** CH_3CCl_3 neben *Vinyltrichlorid* $CH_2Cl.CHCl_2$ entsteht. Bei der weiteren Einwirkung von Chlor auf die Trichloraethane entstehen: $CH_2Cl.CCl_3$, $CHCl_2.CCl_3$, Perchloraethan $CCl_3.CCl_3$. $CHCl_2.CHCl_2$ bildet sich aus Acetylendichlorid und Chlor, sowie aus Dichloraldehyd mit Phosphorpentachlorid (B. **15**, 2563). Nur das Methylchloroform $CH_3.CCl_3$, das zu der Essigsäure in einem ähnlichen Verhältniss steht wie das Chloroform zur Ameisensäure, wird deshalb später bei den Fettsäureabkömmlingen abgehandelt.

Perchloraethan C_2Cl_6, sog. *Dreifach-Chlorkohlenstoff*, bildet eine krystallinische, kampherartig riechende Masse, vom specif. Gew. 2,01. Es schmilzt bei 187°. Bei gew. Druck sublimirt es, da sein kritischer Druck über 760 mm liegt; unter einem Druck von 776,7 mm kocht es bei 185,5°. Es entsteht auch durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff und Chlor, wenn man den electrischen Flammenbogen in einer Chloratmosphäre hervorruft, daneben bildet sich Perchlorbenzol (Z. Electroch. **8**, 165). Beim Leiten der Dämpfe durch eine rothglühende Röhre zerfällt es in Cl_2 und *Perchloraethylen*, auch beim Behandeln mit Schwefelkalium geht es in Perchloraethylen über.

α-Tribromaethan $CH_3.CBr_3$ ist noch nicht erhalten worden.

Acetylentetrabromid $CHBr_2.CHBr_2$ aus Acetylen und Brom, geht mit Zinkstaub und Alkohol behandelt in Acetylendibromid (A. **221**, 141), mit Benzol und $AlCl_3$ in *Anthracen* über (Bd. II).

Perbromaethan C_2Br_6 kann aus Acetylentetrabromid mit Brom und Aluminiumbromid (C. 1898 I, 882) dargestellt werden. Es ist ein farbloser krystallinischer Körper, in Alkohol und Aether schwer löslich. Bei 200° zerfällt es in Br_2 und **Perbromaethylen** C_2Br_4.

Für das dreifach substituirte Propan $C_3H_5X_3$ sind 5 Structurfälle möglich. Die wichtigsten unter diesen Derivaten sind die von der Structur $CH_2X.CHX.CH_2X$, welche dem Glycerin $CH_2(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ entsprechen und im Anschluss an dasselbe abgehandelt werden.

Gemischtsubstituirte Halogenparaffine. Man kennt auch zahlreiche halogensubstituirte Paraffine, die in demselben Molecül verschiedene Halogene nebeneinander enthalten.

B. Halogenolefine.

Die Halogensubstitutionsproducte der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können meist nicht durch unmittelbare Einwirkung

der Halogene erhalten werden, da hierbei Additionsproducte entstehen (S. 99). Sie bilden sich bei gemässigter Einwirkung alkoholischer Kalilösung (C. 1901 I, 816; II, 804) oder von Ag_2O auf disubstituirte Kohlenwasserstoffe $C_nH_{2n}X_2$, namentlich leicht aus den Additionsproducten der Olefine:

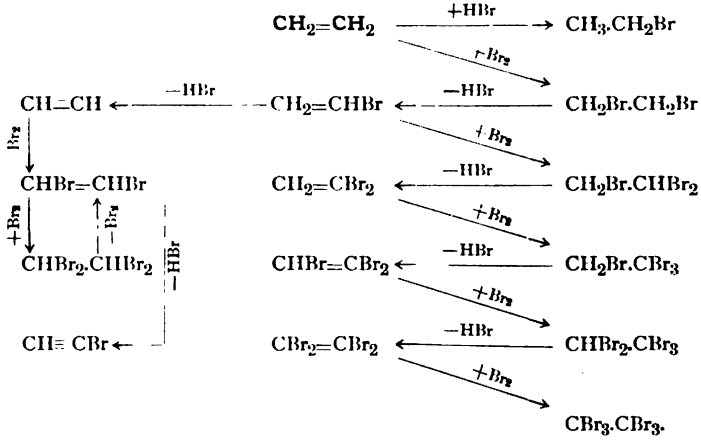
$$\underset{\text{Aethylenchlorid}}{C_2H_4Cl_2} + KOH = \underset{\text{Monochloraethylen.}}{C_2H_3Cl} + KCl + H_2O.$$

Bei stärkerer Einwirkung von alkoholischem Kali gehen sie in Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe über (S. 107). Als ungesättigte Verbindungen vereinigen sie sich direct mit den Halogenen, wie auch mit den Halogenwasserstoffen:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHBr \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CHBr_2 \end{matrix}.$$

Durch diese Reactionen wird das Aethylen der Ausgangspunkt für die Gewinnung fast sämmtlicher halogensubstituirter Aethane und Aethylene, sowie für die Darstellung des Acetylens.

Das nachfolgende Schema veranschaulicht den genetischen Zusammenhang, in dem die bromsubstituirten Aethane mit dem Aethylen, den bromsubstituirten Aethylenen und dem Acetylen durch Bromanlagerung und Bromwasserstoffabspaltung stehen (A. **221**, 156):



Die beiden Verbindungen CH_2=CHCl, *Vinylchlorid*, und CH_2=CHBr, *Vinylbromid*, entstehen aus Aethylenchlorid und Aethylenbromid durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge und gehen durch weitere Behandlung mit Kalilauge in Acetylen über. Die Gruppe: CH_2=CH– wird »**Vinyl**« genannt.

Die Tabelle enthält die Kochpunkte der **gechlorten** und **gebromten Aethylene**:

	Formel	Kp.	Formel	Kp.
Vinylchlorid, Monochloraethylen . . .	CH_2=CHCl	−18°	CH_2=CHBr	+16°
Acetylendichlorid, symm. Dichloraethylen	CHCl=CHCl	+55°	CHBr=CHBr	110°
Acetylidendichlorid, uns. Dichloraethylen	CH_2=CCl_2	+37°	CH_2=CBr_2	91°
Trichloraethylen	CHCl=CCl_2	88°	CHBr=CBr_2	164°
				F.
Tetrachloraethylen, Perchloraethylen . .	CCl_2=CCl_2	121°	CBr_2=CBr_2	53°
Tetrajodaethylen (B. **26**, R. 289; **30**, 1200)			CJ_2=CJ_2	187°

Ueber Kochpunktsbeziehungen zwischen gebromten Aethanen und Aethylenen s. A. **221**, 156. Die unsymmetrischen Verbindungen CH_2=CHCl, CH_2=CHBr, CH_2=CCl_2 und CH_2=CBr_2 polymerisiren sich leicht (B. **12**, 2076). CH_2=CBr_2 und CHBr=CBr_2 liefern mit Sauerstoff CH_2Br–COBr Bromacetylbromid beziehungsweise $CHBr_2$–COBr Dibromacetylbromid (B. **16**, 2918; **21**, 3356). Perchloraethylen geht mit ozonisirter Luft behandelt in Phosgen $COCl_2$ und Trichloracetylchlorid über (B. **27**, R. 509; C. 1899 I, 588). Ueber die Wirkung von $AlCl_3$ auf polygebromte Aethane und Aethylene bei Gegenwart von Benzol s. A. **235**, 150, 299.

Ueber die Addition von Jod an Acetylene s. B. **26**, R. 18; C. 1899 I, 966. **Fluoraethylene** (C. 1901 II, 804).

Vom **Propylen** CH_3–CH=CH_2 leiten sich 3 verschiedene Monohalogenproducte ab;

1. CH_3–CH=CHX α-Derivate
2. CH_3–CX=CH_2 β-Derivate
3. CH_2X–CH=CH_2 γ-Derivate.

1. Die α-Derivate CH_3.CH:CHX entstehen aus den Propylidenderivaten $CH_3.CH_2.CHX_2$ (aus Propylaldehyd, S. 112) beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung.

2. Die β-Derivate CH_3.CX:CH_2 werden in reinem Zustande aus den vom Aceton sich ableitenden Halogenproducten $CH_3.CX_2.CH_3$ (S. 112) erhalten.

3. Die γ-Derivate des Propylens $CH_2X.CH=CH_2$ werden als **Allylhaloïde** bezeichnet, da sie dem Allylalkohol $CH_2OH.CH=CH_2$ entsprechen. Sie werden später im Anschluss an die Alkylhaloïde abgehandelt.

C. Halogenacetylene.

Monochloracetylen C_2HCl ist aus Dichloracrylsäure CCl_2=CH.CO_2H mit Barythydrat erhalten worden und bildet ein explosives Gas (A. **203**, 88; B. **23**, 3783).

Bromacetylen C_2HBr, aus Acetylendibromid durch alkoholisches Kali entstehend, ist ein an der Luft sich entzündendes Gas.

Dijodacetylen C_2J_2 entsteht durch Einwirkung von Jod auf Acetylensilber oder Calciumcarbid, sowie aus jodpropiolsaurem Baryum beim Kochen mit Wasser (A. **308**, 326, B. **34**, 2718), schmilzt bei 81° unter Zersetzung. Es riecht ähnlich wie Phenylisocyanid. Am Licht und beim Erwärmen geht es grossentheils in Tetrajodaethylen über (B. **30**, 1202).

In diesen giftigen Verbindungen sieht Nef Abkömmlinge des hypothetischen Acetylidens (A. **298**, 332), er vergleicht sie mit der Blausäure und den Isonitrilen.

Die Halogenacetylene polymerisiren sich weit leichter als das Acetylen

(s. S. 106) selbst, und zwar sind die Producte zum Theil Benzolabkömmlinge: Monobromacetylen gibt Tribrombenzol.

$$3C_2HBr = C_6H_3Br_3; \qquad 3C_2HJ = C_6H_3J_3$$
Tribrombenzol Trijodbenzol.

Jodallylen $CH_3C{:}CJ$, Kchp. 110°, aus Allylensilber mit Jodlösung (A. **308**, 309).

Im Anschluss an die Halogenacetylene sei das **Perchlormesol** C_4Cl_6: $CCl_3.C\ C.CCl_3$ (?) oder $CCl_2{=}CCl{-}CCl{=}CCl_2$ (?) erwähnt, welches häufig bei Perchlorirungsreactionen auftritt. Es schmilzt bei 39° und kocht bei 284° (B. **10**, 804; vgl. B. **22**, 1269).

Die sauerstoffhaltigen Abkömmlinge der Methankohlenwasserstoffe.

Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsproducten lernten wir die einfachsten Arten der Verkettung der Kohlenstoffatome kennen. Nach den Halogensubstitutionsproducten leiten wir zunächst die sauerstoffhaltigen Verbindungen, welche die weitere Grundlage für die Eintheilung der Kohlenstoffverbindungen abgeben, von den aliphatischen Kohlenwasserstoffen ab, indem wir uns vorstellen, dass Wasserstoff durch den einwerthigen Wasserrest oder die Hydroxylgruppe: –O–H ersetzt wird.

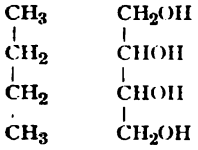
Entweder verbindet sich mit je einem Kohlenstoffatom nur je ein Hydroxyl oder es verbinden sich mit demselben Kohlenstoffatom mehrere Hydroxylgruppen.

Im ersteren Falle entstehen die Alkohole, neutrale dem Wasser in mancher Hinsicht nahestehende Verbindungen. Nach der Anzahl der in ihnen enthaltenen Hydroxylgruppen theilt man die Alkohole in ein-, zwei-, drei- und mehrwerthige Alkohole ein, weil in den Alkoholen mit einem Hydroxyl ein einwerthiges Radical, in den Alkoholen mit zwei Hydroxylen ein zweiwerthiges Radical u. s. w. mit den Wasserresten verbunden ist. Der einfachste einwerthige Alkohol enthält demnach ein Kohlenstoffatom, der einfachste zweiwerthige Alkohol zwei Kohlenstoffatome u. s. w., wie es die nachfolgende Zusammenstellung zeigt:

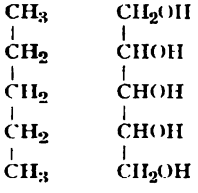
CH_4 $CH_3.OH$ *Methylalkohol*, einfachster einwerthiger Alkohol.

CH_3 $CH_2.OH$
| | *Aethylenglycol*, einfachster zweiwerthiger Alkohol.
CH_3 $CH_2.OH$

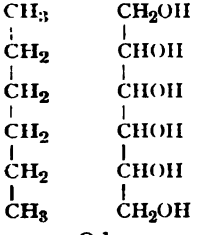
CH_3 CH_2OH
| |
CH_2 $CHOH$ *Glycerin*, einfachster dreiwerthiger Alkohol.
| |
CH_3 CH_2OH



Erythrit, einfachster vierwerthiger Alkohol.



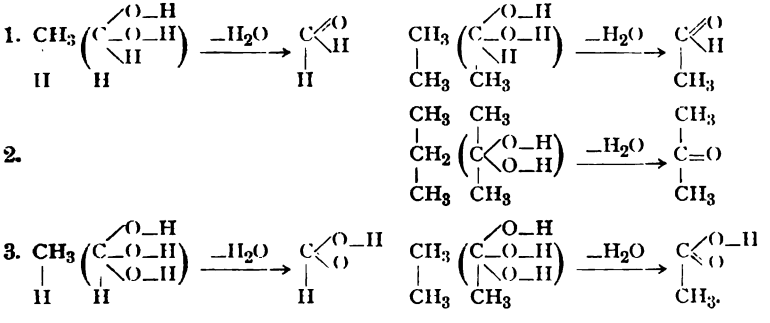
Arabit, einfachster fünfwerthiger Alkohol.



Mannit, einfachster sechswerthiger Alkohol.

Oder es werden in Kohlenwasserstoffen Wasserstoffatome, die an demselben Kohlenstoffatom stehen, durch –OH Gruppen ersetzt. Dann tritt, wie die Erfahrung gezeigt hat, mit seltenen Ausnahmen eine Abspaltung von Wasser ein und Sauerstoff bindet sich doppelt mit Kohlenstoff.

Dabei sind folgende Möglichkeiten gegeben. Zwei Hydroxylgruppen ersetzen zwei Wasserstoffatome an einer endständigen CH_3-Gruppe oder an einer mittelständigen CH_2-Gruppe; drei Hydroxylgruppen ersetzen drei Wasserstoffatome einer endständigen CH_3-Gruppe; stets findet Abspaltung von Wasser statt z. B.:



Es entstehen drei neue Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen:

1. Körper, welche die Gruppe $-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ enthalten: **Aldehyde**; man nennt die Gruppe $-C\begin{matrix}O\\II\end{matrix}$ die Aldehydogruppe.

2. Körper, welche die Gruppe $=C=O$ an zwei Kohlenstoffatome gebunden enthalten: **Ketone**; man nennt die Gruppe $=CO$ die Ketogruppe.

3. Körper, welche die Gruppe $-C\begin{matrix}O-H\\O\end{matrix}$ enthalten: **Carbonsäuren**; man nennt die Gruppe $-C\begin{matrix}O-H\\O\end{matrix}$ die Carboxylgruppe.

Während die Alkohole, Aldehyde und Ketone neutrale Körper sind, sind die Carbonsäuren ausgesprochene Säuren, die Salze bilden wie die Mineralsäuren.

Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren sind mit den einsäurigen Alkoholen genetisch auf das Engste verknüpft, sie sind die Oxydationsproducte von Alkoholen und werden im Anschluss an die Alkohole und deren Umwandlungsproducte in der entwickelten Reihenfolge abgehandelt. In derselben Weise leiten sich von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen ungesättigte Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren ab. Wir werden im Allgemeinen die ungesättigten Verbindungen im Anschluss an die ihnen entsprechenden gesättigten abhandeln; also nach den gesättigten Alkoholen die ungesättigten Alkohole, nach den gesättigten Aldehyden die ungesättigten u. s. w.

Ebenso schliessen sich an die zwei-, drei- und mehrwerthigen Alkohole zahlreiche Reihen von Oxydationsproducten an, welche dieselben sauerstoffhaltigen Atomgruppen enthalten, wie die einwerthigen Alkohole und deren Oxydationsproducte, nur gleichzeitig mehrere in demselben Molecül. Die Mannigfaltigkeit wächst rasch; von den zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen lassen sich bereits, wie wir später sehen werden, neun Klassen von Oxydationsproducten ableiten.

Die oben gegebene Entwicklung des Zusammenhangs der Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren ist noch für das Methan, in dem wir uns auch die vier Wasserstoffatome durch Hydroxylgruppen ersetzt denken können, zu vervollständigen. In diesem Falle ist die Abspaltung von zwei Molecülen Wasser möglich, und wir erhalten das Kohlendioxyd, das Anhydrid zweier nicht existenzfähiger Säuren, der sog. Orthokohlensäure und der gewöhnlichen oder Metakohlensäure; von der letzteren leiten sich die Carbonate oder kohlensauren Salze ab:

Methan

Orthokohlensäure

Metakohlensäure

Kohlendioxyd.

Die Carbonate sind Salze einer zweibasischen Säure. Die Kohlensäure wird daher mit ihren zahlreichen Abkömmlingen vor den letzten Oxydationsproducten der zweisäurigen Alkohole oder Glycole, den Dicarbonsäuren abgehandelt, deren einfachster Vertreter die Oxalsäure ist.

III. Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Einwerthige Alkohole.

Die einwerthigen Alkohole kann man als Wasser auffassen, in dem ein Wasserstoffatom durch einen einwerthigen Kohlenwasserstoffrest ersetzt ist. Sind beide Wasserstoffatome des Wassers durch Kohlenwasserstoffreste vertreten, so erhält man die Aether, Alkyloxyde oder Anhydride der Alkohole.

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ = Aethylalkohol $\qquad$ $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ = Aethylaether.

Die einwerthigen Alkohole enthalten also eine Hydroxylgruppe OH. Der zweiwerthige Sauerstoff verbindet das einwerthige Alkoholradical mit Wasserstoff: $CH_3.O.H$, Methylalkohol. Dieser Alkoholwasserstoff zeichnet sich durch die Fähigkeit aus, bei der Einwirkung von Säuren auf Alkohole durch Säureradicale ersetzt zu werden, wodurch die zusammengesetzten Aether oder Ester entstehen, welche den Mineralsalzen entsprechen:

$$\underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_5.OH} + NO_2.OH = \underset{\substack{\text{Salpetersäure-aethylester}\\ \text{oder Aethylnitrat.}}}{C_2H_5.O.NO_2} + H_2O$$

Der Alkoholwasserstoff kann ferner auch durch Alkyle und durch Alkalimetalle vertreten werden:

$\underset{\text{Aethylmethylaether}}{C_2H_5.O.CH_3}$ $\qquad$ $\underset{\text{Natriumaethylat.}}{C_2H_5.ONa}$

Structur der einwerthigen Alkohole. Die möglichen Isomerien der Alkohole lassen sich leicht von den Kohlenwasserstoffen ableiten. Für die ersten zwei Glieder der Grenzalkohole ist nur je ein Structurfall möglich:

$\underset{\text{Methylalkohol}}{CH_3.OH}$ $\qquad$ $\underset{\text{Aethylalkohol.}}{CH_3.CH_2.OH}$

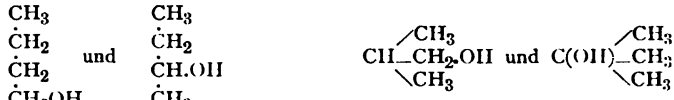
Vom Propan $CH_3.CH_2.CH_3$ leiten sich zwei Isomere ab:

$\underset{\text{Propylalkohol}}{CH_3.CH_2.CH_2OH}$ und $\underset{\text{Isopropylalkohol.}}{CH_3.CH(OH).CH_3}$

Der Formel C_4H_{10} (S. 33) entsprechen zwei Isomere:

$CH_3.CH_2.CH_2.CH_3$ und $CH(CH_3)_3$;
Normalbutan Isobutan

von jedem leiten sich zwei isomere Alkohole ab:

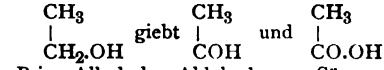


Prim. Butylalkoh. Secund. Butylalkoh. Prim. Isobutylalkoh. Tert. Isobutylalkoh.

Eine sehr anschauliche Art der Formulirung der Alkohole hat Kolbe 1860 in die Wissenschaft eingeführt (A. **113**, 307; **122**, 102). Kolbe betrachtete sämmtliche Alkohole als Derivate des Methylalkohols, für den er den Namen *Carbinol* vorschlug, und verglich die Alkohole, welche durch Ersatz der nicht mit Sauerstoff verbundenen Wasserstoffatome durch Alkoholradicale entstehen, mit den durch Ersatz der drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Alkoholradicale entstehenden primären, secundären und tertiären Aminen (s. diese). Auf Grund dieser Auffassung sagte Kolbe die Existenz secundärer und tertiärer Alkohole voraus, deren erste Vertreter auch kurze Zeit darauf entdeckt wurden. Durch Ersatz eines Wasserstoffatoms im Carbinol durch Alkyle (S. 53) entstehen die primären Alkohole:

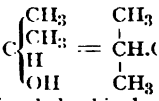
Methylcarbinol oder Aethylalkohol — Aethylcarbinol oder Propylalkohol.

Wenn die ersetzende Gruppe normale Structur (S. 33) besitzt, so heissen die primären Alkohole normale. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom noch mit 2 Wasserstoffatomen verbunden, sie enthalten die Gruppe $-CH_2.OH$. Sie können daher durch Oxydation in Aldehyde (welche die einwerthige Gruppe $-CHO$ enthalten) und in Säuren (mit der Carboxylgruppe CO_2H) übergehen (S. 120):

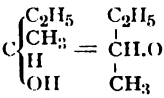


Prim. Alkohol — Aldehyd — Säure.

Durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen im Carbinol $CH_3.OH$ durch Alkyle entstehen die sekundären Alkohole:

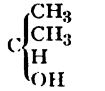


Dimethylcarbinol oder Isopropylalkohol



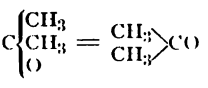
Aethyl-methylcarbinol oder Isobutylalkohol.

In den sekundären Alkoholen ist das an Hydroxyl gebundene Kohlenstoffatom nur noch mit einem Wasserstoffatom verbunden, sie enthalten die Gruppe $\rangle$CH.OH. Sie können daher keine entsprechenden Aldehyde und Säuren bilden. Bei der Oxydation gehen sie in Ketone über (S. 120):



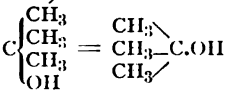
Dimethylcarbinol

giebt



Aceton.

Werden schliesslich alle drei Wasserstoffatome im Carbinol durch Alkyle ersetzt, so entstehen die tertiären Alkohole, sie enthalten die Gruppe $\rangle$C.OH.



Trimethylcarbinol.

Die tertiären Alkohole zerfallen bei der Oxydation. Die secundären und tertiären Alkohole werden auch zum Unterschiede von den primären oder wahren Alkoholen als Pseudoalkohole bezeichnet.

Die »Genfer Namen« (S. 52) für die Alkohole werden von den Namen der entsprechenden Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Endsilbe »ol« abgeleitet:

CH_3OH = [Methanol]; $CH_3.CH_2OH$ = [Aethanol];
$CH_3CH_2CH_2OH$ = [1-Propanol]; $CH_3CHOHCH_3$ = [2-Propanol].

Die Parallele in den Formeln der drei Klassen von Alkoholen und der drei Klassen von Aminen (s. diese) ist bei Betrachtung der nachfolgenden allgemeinen Formeln, in denen R ein einwerthiges Alkoholradical bedeutet, unverkennbar:

$R.CH_2.OH$	R_2>$CH.OH$	$R_3C.OH$
prim. Alkohol	secund. Alkohol	tert. Alkohol.
$R.NH_2$	R_2>NH	R_3N
prim. Amin	secund. Amin	tert. Amin.

Das Verhalten der Alkohole bei der Oxydation ist also von grösster Wichtigkeit für die Entscheidung der Frage, ob der betreffende Alkohol ein primärer, secundärer oder tertiärer ist. Wir fassen das hisher Gesagte noch einmal zusammen:

Ein primärer Alkohol liefert bei der Oxydation einen Aldehyd und dieser bei weiterer Oxydation eine Carbonsäure mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein secundärer Alkohol liefert bei der Oxydation ein Keton mit gleichviel Kohlenstoffatomen im Molecül. Ein tertiärer zerfällt bei der Oxydation in Verbindungen von geringerem Kohlenstoffgehalt.

Die Grundlage für die Eintheilung des nächsten Abschnittes bilden, wie oben bereits hervorgehoben:

Die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte:

1a. Prim. Alkohole (CH_2OH) 1b. Sec. Alkohole ($=CHOH$) 1c. Tert. Alkohole ($\equiv C.OH$)

$\downarrow O$ $\downarrow O$

2. Aldehyde ($-C\langle^{O}_{H}$) 3. Ketone ($=CO$)

$\downarrow O$

4. Carbonsäuren ($-C\langle^{O}_{O-H}$).

Man hat also zunächst vier Klassen sauerstoffhaltiger Verbindungen zu unterscheiden. An die gesättigten oder Grenzverbindungen jeder Klasse schliessen sich die ungesättigten Verbindungen an.

Bildungsweisen der Alkohole. Uebersicht der Reactionen. Aus Körpern mit gleich viel Kohlenstoffatomen:

1. Aus Säureestern durch Verseifung.
2. Aus mehrsäurigen Alkoholen durch Reduction.
3. Aus primären Aminen durch salpetrige Säure.
4. Aus ihren Oxydationsproducten durch Reduction.

Durch Kernsynthesen (S. 91):

5. Durch Einwirkung von Zinkalkylen beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester und chlorirte Aether.

1a. *Aus Halogenwasserstoffsäureestern oder Halogenalkylen.* Bei Besprechung der Umwandlungen der Halogenalkyle wurde darauf hingewiesen, dass diese Verbindungen den Uebergang von den Paraffinen und Olefinen zu den Alkoholen vermitteln (S. 112). Da Alkalilauge aus den Halogenalkylen Halogenwasserstoffsäure abspaltet, so tauscht man das Halogen — am leichtesten Jod — durch Einwirkung von frisch gefälltem feuchtem Silberoxyd oder durch Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser gegen Hydroxyl aus:

$$C_2H_5J + (AgOH) = C_2H_5OH + AgJ.$$

Feuchtes Silberoxyd wirkt also wie ein Metallhydroxyd.

Auch durch Wasser allein werden die reactionsfähigeren tertiären Alkyljodide schon bei gewöhnlicher Temperatur, die anderen Halogenalkyle im Allgemeinen erst durch Erhitzen auf 100° in Alkohole umgewandelt (A. **186**, 390). Tertiäre Alkyljodide mit Methylalkohol auf 100° erhitzt, setzen sich in Alkohole und Methyljodid um (A. **220**, 158).

1b. *Aus ihren Essigestern durch Verseifung.* Häufig ist es zweckmässiger, die Halogenalkyle zunächst mit Kalium- oder Silberacetat in Essigsäureester überzuführen und aus diesen durch Kochen mit Kali- oder Natronlauge die Alkohole abzuscheiden:

$$C_2H_5Br + CH_3.COOK = CH_3.CO.OC_2H_5 + KBr$$

Kaliumacetat Essigsäure-aethylester.

$$CH_3CO.OC_2H_5 + KOH = CH_3.COOK + C_2H_5OH.$$

Diese letztere Reaction nennt man eine *Verseifung*, weil mit ihrer Hilfe aus den Glycerinestern der höheren Fettsäuren, den Fetten (s. d.), die Seifen, d. h. die Alkalisalze der Fettsäuren neben Glycerin (s. d.) gewonnen werden.

1c. *Aus Aetherschwefelsäuren durch kochendes Wasser:*

$$SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2O = C_2H_5OH + SO_4H_2.$$

Aethylschwefelsäure

Diese Reaction vermittelt den Uebergang von den Olefinen zu den Alkoholen, da die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung von Olefinen und Schwefelsäure gewonnen werden können.

Anm. Manche Alkylene (wie Iso- und Pseudobutylen) nehmen in verdünnter Salpetersäure Wasser auf und gehen in Alkohole über (A. **180**, 245).

2. *Durch Reduction mehrsäuriger Alkohole* mit Jodwasserstoff entstehen Jodide secundärer Alkohole, die nach den Methoden 1a und 1b in die Alkohole selbst umgewandelt werden, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix} \xrightarrow{HJ} \begin{matrix}CH_3\\|\\CHJ\\|\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{(AgOH)} \begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Glycerin Isopropyljodid Isopropylalkohol.

Oder man reducirt die Chlorhydrine mehrsäuriger Alkohole, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} \xrightarrow{ClOH} \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{2H} \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_3\end{matrix}$$

Aethylen Aethylenchlorhydrin.

3. *Aus primären Aminen durch salpetrige Säure:*

$$C_2H_5NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Bei den höheren Alkylaminen finden hierbei häufig Umlagerungen statt, indem anstatt primärer Alkohole secundäre gebildet werden (B. **16**, 744).

4a. *Durch Reduction von Aldehyden* beziehungsweise *Säurechloriden* und *Säureanhydriden* entstehen primäre Alkohole.

$C_2H_5.CHO + 2H = CH_3CH_2.CH_2OH$ (Würtz, A. **123**, 140)
Propylaldehyd
$CH_3.COCl + 4H = CH_3.CH_2OH + HCl$
Acetylchlorid
$\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O + 4H = CH_3.CH_2.OH + CH_3.COOH$ (Linnemann, A. **148**, 249).
Essigsäureanhydrid.

Bei der Reduction der Säurechloride und Säureanhydride entstehen zunächst Aldehyde, die dann zu den Alkoholen reducirt werden. Als Reductionsmittel dienen verdünnte Schwefelsäure oder Essigsäure mit Natriumamalgam, Natrium, Eisenfeile, Zinkstaub (B. **9**, 1312; **16**, 1715).

Diese Reaction bildet das Schlussglied der Reactionen, durch welche man einen Alkohol in einen anderen, der ein Kohlenstoffatom mehr enthält, verwandeln kann. Man führt den Alkohol durch das Jodid in das Cyanid, dieses in die Säure über und durch Reduction des Chlorids der Säure oder des aus der Säure darstellbaren Aldehyds erhält man den neuen Alkohol:

$$CH_3OH \longrightarrow CH_3J \longrightarrow CH_3CN \longrightarrow CH_3COOH \longrightarrow CH_3COCl$$
$$CH_3CH_2OH \longleftarrow$$

4b. *Durch Reduction von Ketonen* entstehen secundäre Alkohole (Friedel, A. **124**, 324), daneben Pinakone (s. d.), das sind ditertiäre zweisäurige Alkohole oder Glycole:

$$\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + 2H = \begin{matrix}CH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_3\end{matrix}; \qquad 2\begin{matrix}CH_3\\|\\CO\\|\\CH_3\end{matrix} + 2H = HO\_\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|\\CH_3\end{matrix}\!\!-\!\!\!-\!\!\begin{matrix}CH_3\\|\\C\\|\\CH_3\end{matrix}\_OH$$

Aceton Isopropylalkohol Pinakon.

Kernsynthetische Bildungsweisen.

5a. *Säurechloride und Zinkalkyle; Ketone, Zink und Halogenalkyle.* Eine sehr bemerkenswerthe synthetische Methode, welche Butlerow 1864 zur Entdeckung der tertiären Alkohole geführt hat, beruht in der Einwirkung der Zinkalkyle auf die Chloride der Säureradicale. (Z. f. Ch 1864, 385; 1865, 614).

Die Reaction verläuft in 3 Phasen. Zunächst wirkt 1 Mol. des Zinkalkyles ein, indem es sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung an das Säurechlorid addirt:

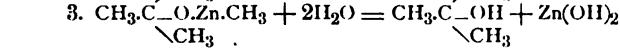
$$1.\ CH_3C\begin{matrix}\diagup O\\\diagdown Cl\end{matrix} + Zn(CH_3)_2 = CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\\_O.Zn.CH_3\\\diagdown Cl\end{matrix}$$

Acetylchlorid

Würde man nunmehr das Reactionsproduct mit Wasser zersetzen, so würde sich Aceton (s. d.) bilden. Lässt man jedoch auf das Additionsproduct ein zweites Molecül Zinkalkyl einwirken, so findet bei mehrtägigem Stehen eine Umsetzung statt im Sinne der Gleichung:

$$2.\ CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\\_O\_Zn\_CH_3\\\diagdown Cl\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup CH_3\\\diagdown CH_3\end{matrix} = CH_3.C\begin{matrix}\diagup CH_3\\\_O\_Zn\_CH_3\\\diagdown CH_3\end{matrix} + Zn\begin{matrix}\diagup CH_3\\\diagdown Cl\end{matrix}$$

Lässt man nun Wasser einwirken, so entsteht ein tertiärer Alkohol:

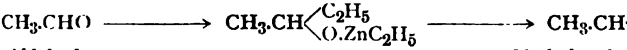


Nimmt man zur zweiten Phase die Zinkverbindung eines anderen Radicals, so gelingt es, dieses einzuführen und tertiäre Alkohole mit 2 oder 3 verschiedenen Alkylen zu erhalten (A. **175**, 374; **188**, 110, 122; C. 1901 II, 1201).

Bemerkenswerth ist, dass nur Zinkmethyl und Zinkaethyl vorzugsweise tertiäre Alkohole bilden, während mit Zinkpropyl nur sekundäre Alkohole entstehen unter Abspaltung von Propylen (B. **16**, 2284; **24**, R. 667).

Die Ketone reagiren im Allgemeinen nicht mit Zinkalkylen. Dagegen geben Ketone, welche keine CH_3-Gruppe mit der CO-Gruppe verbunden enthalten, wie Diaethylketon $(C_2H_5)_2CO$, Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$, Aethylpropylketon $C_2H_5.CO.C_3H_7$ mittelst Zink und Methyl- oder Aethyljodid Zinkalkylverbindungen, die mit Wasser tertiäre Alkohole bilden (B. **19**, 60; **21**, R. 55). Zink und Allyljodid dagegen wirken auf alle Ketone unter Bildung ungesättigter tertiärer Alkohole (A. **196**, 113).

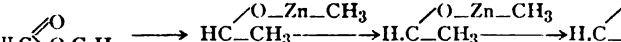
5b. Lässt man Zinkalkyle auf Aldehyde einwirken, so tritt nur eine Alkylgruppe ein, und das Reactionsproduct der ersten Phase bildet mit Wasser einen secundären Alkohol (A. **218**, 369; B. **14**, 2557):



Aldehyd — Methyl-aethylcarbinol.

In dieser Weise reagiren alle Aldehyde (auch die mit ungesättigten Alkylen, wie auch Furfurol) — aber nur mit Zinkmethyl und Zinkaethyl, während durch die höheren Zinkalkyle Reduction der Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen eintritt (B. **17**, R. 318). Aus Chloral $CCl_3.CHO$ entsteht durch Zinkmethyl *Trichlorisopropylalkohol* $CCl_3.CH(OH).CH_3$, während durch Zinkaethyl Reduction zu *Trichloraethylalkohol* stattfindet (A. **223**, 162).

5c. In ganz analoger Weise wie aus den Säurechloriden tertiäre Alkohole, entstehen aus Ameisensäureestern bei der Einwirkung von Zinkalkylen (oder besser von Alkyljodiden und Zink), durch Einführung von zwei Alkylen, secundäre Alkohole:



Ameisensäureester — Dimethylcarbinol.

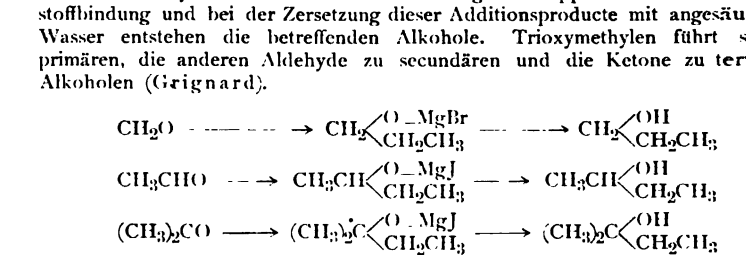
Wendet man bei der zweiten Phase der Reaction ein anderes Zinkalkyl an, oder lässt man ein Gemenge von zwei Alkyljodiden und Zink einwirken, so kann man zwei verschiedene Alkyle einführen (A. **175**, 362, 374).

In ähnlicher Weise wirken Zink und Allyljodid (nicht aber Aethyljodid) auf Essigsäureester, wobei zwei Allylgruppen eingeführt und ungesättigte tertiäre Alkohole gebildet werden (A. **185**, 175).

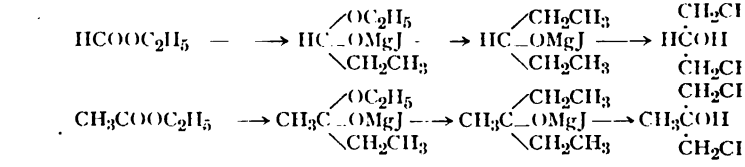
Aus chlorirten Aethern, wie $ClCH_2.OCH_3$ und Zinkalkylen entstehen Aether primärer Alkohole (B. **24**, R. 858):

$$2Cl.CH_2OCH_3 + Zn(C_2H_5)_2 = 2C_2H_5CH_2OCH_3 + ZnCl_2.$$

Ganz ähnlich wie die Zinkalkyle verhalten sich gegen Aldehyde und Ketone die Alkylmagnesiumbromide und -jodide, die in Aether löslich sind und den Zinkalkylen durch bequemere Handhabung, sowie allgemeinere Verwerthbarkeit überlegen sind. Die Alkylmagnesiumbromide und -jodide vereinigen sich mit Aldehyden und Ketonen unter Lösung der doppelten Kohlenstoffsauerstoffbindung und bei der Zersetzung dieser Additionsproducte mit angesäuertem Wasser entstehen die betreffenden Alkohole. Trioxymethylen führt so zu primären, die anderen Aldehyde zu secundären und die Ketone zu tertiären Alkoholen (Grignard).



Aus Ameisensäureester entstehen secundäre, aus Alkylcarbonsäureestern, Carbonsäurechloriden und -anhydriden tertiäre Alkohole:



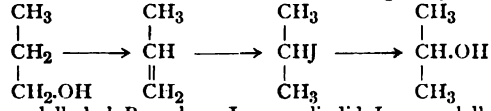
Bei vielen dieser Reactionen entstehen theils Neben-, theils als Hauptproducte dadurch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, dass die erst entstandenen Alkohole Wasser abspalten (C. 1901 I, 725; II, 622; 1902 I, 414).

6. Durch Einwirkung von Natrium- oder Baryumalkoholaten auf gleichnamige Alkohole entstehen besonders bei Anwendung höher molecularer Alkohole unter Bildung von Metalloxydhydrat einwerthige Alkohole mit dem zwei- oder dreifachen Kohlenstoffatomgehalt im Molecül (B. **34**, 3246; C. 1902 I, 743), z. B. aus Amylalkohol ein Decylalkohol, der Isopropyl-isoamyl-aethylalkohol $(CH_3)_2.CH.CH.CH_2OH$ ist (A. **318**, 157).
$(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2$

Ausser nach diesen allgemeinen Methoden bilden sich Alkohole noch bei verschiedenen anderen Processen. Technisch sehr wichtig ist die Bildung von Aethylalkohol bei der geistigen Gährung der Zuckerarten unter dem Einfluss der Hefe. Der Methylalkohol entsteht in ansehnlicher Menge bei der trockenen Destillation von Holz. Sodann finden sich viele Alkohole in Form verschiedener Verbindungen, namentlich als zusammengesetzte Aether organischer Säuren als Naturproducte vor.

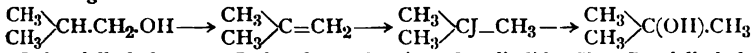
Umwandlung der primären Alkohole in secundäre und tertiäre. Durch Wasserabspaltung gehen die primären Alkohole in ungesättigte Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} über (S. 100). Behandelt man diese mit concentrirter HJ-Säure, so entstehen Jodide der secundären Alkoholradicale, indem sich Jod nicht an das endständige, sondern an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoff-

atom bindet (S. 101). Durch Behandlung dieser Jodide mit Silberoxyd entstehen dann secundäre Alkohole. Die successive Umwandlung entspricht den Formeln:



Propylalkohol Propylen Isopropyljodid Isopropylalkohol.

Ganz in derselben Weise werden die primären Alkohole, in denen die Gruppe $CH_2.OH$ mit einem secundären Radical verbunden ist, in tertiäre Alkohole übergeführt:



Isobutylalkohol Isobutylen Tertiäres Butyljodid Tert. Butylalkohol.

Bequemer geschieht die Umwandlung mittelst Schwefelsäure. Die aus den Alkylenen C_nH_{2n} entstehenden Aetherschwefelsäuren (S. 102) enthalten den Schwefelsäurerest gebunden an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom.

Physikalische Eigenschaften. In ihren physikalischen Eigenschaften zeigen die Alkohole eine ähnliche Steigerung mit Zunahme des Moleculargewichtes wie die Glieder anderer homologer Reihen. Die niederen Alkohole sind leicht bewegliche, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von charakteristischem Alkoholgeruch und brennendem Geschmack. Mit wachsendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Löslichkeit in Wasser rasch ab. Die normalen Alkohole von ein bis sechszehn Kohlenstoffatomen sind bei gewöhnlicher Temperatur Oele, die höheren feste, krystallinische Körper ohne Geruch und Geschmack, die den Fetten ähnlich sind. Die Kochpunkte steigen regelmässig bei gleichartiger Structur mit Erhöhung des Moleculargewichts, und zwar um etwa 20° für die Differenz von CH_2. Die primären Alkohole sieden höher als die isomeren secundären, die secundären höher als die tertiären; auch hier zeigt es sich, dass mit Anhäufung von Methylgruppen die Kochpunkte erniedrigt werden (S. 62, 92).

Sehr annähernd können die Kochpunkte aus den Alkylresten berechnet werden (B. **20**, 1948). Die höheren Glieder sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig.

Chemische Eigenschaften, Umwandlungen. Die Alkohole sind neutral reagirende Körper. Die ersten Glieder der Reihe sind in vieler Hinsicht dem Wasser ähnlich und vermögen mit manchen Salzen Verbindungen zu bilden, in denen sie die Rolle des Krystallwassers spielen (S. 132).

Von ihren Umwandlungen sind die folgenden besonders wichtig:

1. Der Hydroxylwasserstoff kann durch Na, K und andere Metalle ersetzt werden, wodurch die sog. *Metallalkoholate* entstehen (S. 132).

2. Beim Zusammenwirken mit starken Säuren vermögen sie unter Austritt von Wasser *zusammengesetzte Aether* oder *Ester* zu bilden. Diese Reaction entspricht der Salzbildung aus basischem Oxydhydrat und Säure, die Alkohole übernehmen die Stelle der Base.

3. So entstehen aus den Alkoholen beim Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäuren die *Halogenester der Alkohole*, die früher abgehandelten Monohalogensubstitutionsproducte der Paraffine (S. 112). Bequemer führt man die Alkohole mittelst der Halogenphosphorverbindungen in die Halogenalkyle über (S. 112).

Indem man die so erhaltenen Haloïdverbindungen mit nascirendem Wasserstoff behandelt, erreicht man die Rückverwandlung der Alkohole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (S. 112).

4. Beim Leiten durch glühende Röhren geben primäre Grenzalkohole: Aldehyde, secundäre: Ketone, tertiäre: Olefine (B. **34**, 596).

5. Mit energisch wasserentziehenden Mitteln behandelt, gehen die Alkohole, besonders leicht die tertiären in Olefine über (S. 100).

6. Mit Phenol verbinden sie sich beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ zu homologen Phenolen (Bd. II).

Reactionen zur Unterscheidung primärer, secundärer und tertiärer Alkohole.

1. In der Einleitung zu den Alkoholen wurde bereits auseinandergesetzt, dass die primären Alkohole bei der Oxydation: Aldehyde und Carbonsäuren, die secundären: Ketone mit gleichem Kohlenstoffgehalt liefern (S. 124), während die tertiären zerfallen.

2. Führt man die Alkohole mit Jodphosphor in Alkyljodide (S. 112) und diese mit Silbernitrit in Nitroalkyle (s. d.) über, so zeigen diese Nitroverbindungen charakteristische Farbenreactionen, je nachdem sie ein primäres, secundäres oder tertiäres Alkoholradical enthalten.

3. Die primären und secundären Alkohole geben mit Essigsäure auf 155° erhitzt Essigsäureester, die tertiären Alkohole hingegen spalten hierbei Wasser ab und bilden Alkylene (A. **190**, 343; **197**, 193; **220**, 165).

4. Beim Erhitzen mit Natronkalk werden die primären Alkohole in die entsprechenden Säuren umgewandelt:

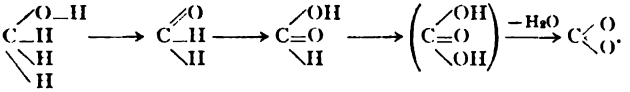
$$R.CH_2.OH + NaOH = R.CO.ONa + 2H_2.$$

5. Mit PCl_3 geben die prim. Alkohole hauptsächlich Ester $R'O.PCl_2$, die sec. Alkohole ungesättigte Kohlenwasserstoffe, und die tert. Alkohole die entsprechenden Alkylchloride (C. 1897 II, 334).

A. Grenzalkohole, Paraffinalkohole $C_nH_{2n+1}.OH$.

Die wichtigsten Alkohole dieser Reihe und der einsäurigen Alkohole überhaupt sind der Methylalkohol oder Holzgeist: $CH_3.OH$ und der Aethylalkohol oder Weingeist: $CH_3CH_2.OH$.

1. **Methylalkohol**, *Holzgeist, Carbinol*, [*Methanol*] CH_3OH, unterscheidet sich von allen anderen primären Alkoholen dadurch, dass er die CH_2OH-Gruppe verbunden mit Wasserstoff enthält. Daher geht die Oxydation nicht nur bis zur entsprechenden einbasischen Carbonsäure der Ameisensäure, sondern bis zur Kohlensäure:



Er entsteht in grosser Menge bei der trockenen Destillation des Holzes. Der Name Methyl, gebildet aus μέθυ Wein und ὕλη Holz (Stoff), ist eine Uebersetzung von Holzgeist.

Geschichte. Unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes wurde der Holzgeist 1661 von Boyle aufgefunden, aber erst 1812 von Taylor als eine dem Weingeist ähnliche, jedoch von ihm verschiedene Verbindung erkannt. Genau untersucht wurde der Holzgeist 1831 von Dumas und Péligot (A. **15**, 1).

Der Methylalkohol entsteht auch bei der trockenen Destillation der Melasseschlempe. In der Natur findet sich der Methylalkohol als Salicylsäuremethylester $C_6H_4\{^{[1]}COOCH_3\ _{[2]}OH$ in dem aus Gaultheria procumbens gewonnenen Wintergrünöl, als Anthranilsäuremethylester im Neroliöl, in vielen Alkaloïden und anderen Verbindungen.

Die völlige Synthese des Methylalkohols lässt sich vom Schwefelkohlenstoff aus durch Methan (S. 86) und Methylchlorid bewirken (Berthelot 1858, A. chim. physik. [3] **52**, 101), indem man das Methylchlorid mit wässeriger Kalilauge auf 100° erhitzt:

$$CS_2 \longrightarrow CH_4 \longrightarrow CH_3Cl \longrightarrow CH_3.OH.$$

Physikalische Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine bewegliche Flüssigkeit von geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Er kocht unter 760 mm bei 67°, schmilzt bei — 94° (B. **33**, 638) und besitzt bei 20° das specif. Gew. 0,796. Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether.

Zur Gewinnung von Methylalkohol wird das durch Erhitzen von Holz in eisernen Retorten auf 500° gewonnene wässrige Destillat, der rohe Holzessig, welches Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Essigsäuremethylester und andere Körper enthält, durch Kalk oder Soda von der Essigsäure befreit und von den essigsauren Salzen abdestillirt. Zur weiteren Reinigung wird er mit wasserfreiem Chlorcalcium gemengt, mit welchem er eine krystallinische Verbindung bildet, die durch Filtration und Trocknen vom Aceton und anderen Verunreinigungen befreit wird. Durch Destillation mit Wasser zersetzt, gibt diese Verbindung einen wässrigen Methylalkohol, der durch Kalk oder Potasche entwässert werden kann. In ganz reinem Zustande erhält man den Methylalkohol durch Zersetzen des schön krystallisirenden *Oxalsäure-methylesters*, oder des hochsiedenden *Benzoësäure-methylesters*, oder des *Ameisensäuremethylesters* mit Kalilauge.

Um im Methylalkohol eine Beimengung von Aethylalkohol zu erkennen, erhitzt man ihn mit conc. Schwefelsäure, wobei aus letzterem Aethylen entsteht, während aus dem Methylalkohol Methylaether gebildet wird. Zur quantitativen Bestimmung von Methylalkohol im Holzgeist führt man ihn durch Einwirkung von Jodphosphor in Methyljodid CH_3J über (B. **9**, 1928); der Acetongehalt lässt sich mittelst der Jodoformreaction bestimmen (B. **18**, 1000).

Verwendung. Der Holzgeist wird zum Brennen und zum Denaturiren des Aethylalkohols verwendet. Ferner dient er zur Bereitung von Firnissen, Dimethylanilin und zum Methyliren vieler Kohlenstoffverbindungen, besonders von Farbstoffen. Er ist ein gutes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen.

Chemische Eigenschaften. 1. Er vereinigt sich direct mit Calciumchlorid zu der Verbindung $CaCl_2.4CH_4O$, die in glänzenden sechsseitigen Tafeln krystallisirt. Baryumoxyd löst sich in Methylalkohol zu einer krystallinischen Verbindung $BaO.2CH_4O$. In diesen Verbindungen spielt der Methylalkohol die Rolle von »*Krystallalkohol*«. 2. Kalium und Natrium lösen sich in wasserfreiem Methylalkohol zu Alkoholaten: CH_3OK und CH_3ONa. 3. Durch Oxydationsmittel, wie z. B. durch Luft bei Gegenwart von Platinmohr, wird der Methylalkohol zu Formaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure oxydirt.

4. Chlor und Brom wirken auf Methylalkohol weit weniger leicht ein als auf Aethylalkohol. Wasserhaltiger Methylalkohol wird von Chlor sehr leicht angegriffen (B. **28**, R. 771). Zunächst entsteht Dichlormethyläther $(ClCH_2)_2O$ und daraus mit Wasser Formaldehyd und Salzsäure (B. **26**, 268).

5. Mit Natronkalk geglüht, bildet der Methylalkohol Natriumformiat unter Entwicklung von Wasserstoff:

$$CH_3OH + NaOH = HCO_2Na + 2H_2.$$

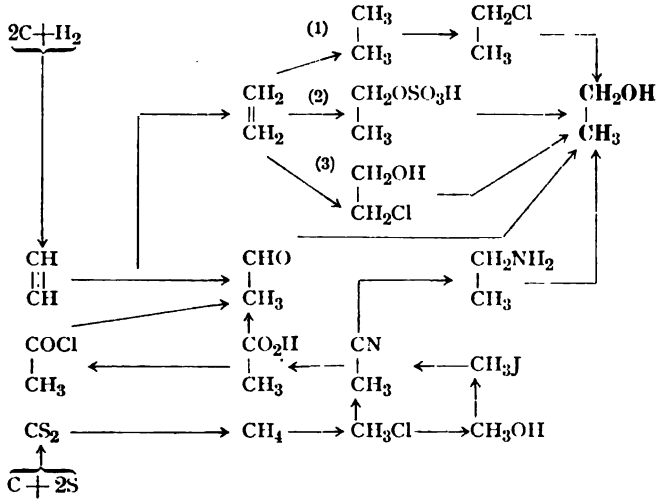
6. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt, zerfällt er glatt in Kohlenoxyd und Wasserstoff.

2. **Aethylalkohol**, *Weingeist* [*Aethanol*] CH_3CH_2OH. In Folge der Entstehung des Aethylalkohols durch geistige Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte war der Aethylalkohol in unreinem Zustande schon im Alterthum bekannt, aber erst Ende des 18. Jahrhunderts lernte man ihn wasserfrei darstellen, und 1808 stellte Saussure seine Zusammensetzung fest.

Vorkommen: Der Aethylalkohol kommt nur selten im Pflanzenreich vor, so zusammen mit Aethylbutyrat in den unreifen Früchten von *Heracleum giganteum* und *Heracleum sphondylium*. Er tritt ferner im Harn der Diabetiker auf und im Harn der gesunden Menschen nach reichlichem Alkoholgenusse.

Bildungsweisen. Der Aethylalkohol kann nach den allgemeinen Bildungsreactionen primärer Alkohole (S. 124) aus 1. Aethylchlorid, 2. Aethylschwefelsäure, 3. Aethylenchlorhydrin, 4. Aethylamin, 5. Aldehyd und 6. Acetylchlorid gewonnen werden. Auf zwei Wegen ist demnach die Synthese des Aethylalkohols möglich.

Denn durch die drei ersten Bildungsweisen ist der Aethylalkohol mit Acetylen, Aethylen und Aethan, durch die drei letzten Bildungsweisen mit dem Acetylen, sowie der aus Methylalkohol darstellbaren Essigsäure und ihrem Nitril genetisch verknüpft. Diese Beziehungen veranschaulicht das nachfolgende Schema:



Vom Acetylen aus führt der kürzeste Weg durch Acetaldehyd zum Aethylalkohol. Acetylen geht durch Addition von Wasser (S. 106) in Acetaldehyd über, der sich zu Aethylalkohol reduciren lässt.

Wandelt man das Acetylen in Aethylen (S. 106) um, so hat man verschiedene Möglichkeiten, um vom letzteren zum Aethylalkohol zu kommen: 1. Aethylen verbindet sich mit Wasserstoff zu Aethan, daraus entsteht mit Chlor Aethylchlorid, das mit Wasser erhitzt Aethylalkohol gibt. 2. Aethylen verbindet sich bei 160° mit Schwefelsäure zu Aethylschwefelsäure, die sich durch Kochen mit Wasser in Aethylalkohol und Schwefelsäure spaltet. Auf diesem Weg ist die Synthese des Aethylalkohols zuerst von Berthelot bewirkt worden (C. 1899 I, 1018). 3. Aethylen vereinigt sich mit unterchloriger Säure zu Aethylenchlorhydrin oder Monochloraethylalkohol, der sich zu Aethylalkohol reduciren lässt.

Der Acetaldehyd kann aus dem Acetylen erhalten werden, er vermittelt aber auch den kernsynthetischen Aufbau des Aethylalkohols aus Methylalkohol, den man synthetisch aus Schwefelkohlenstoff erhält (S. 131). Mit Jodphosphor gibt Methylalkohol: Jodmethyl, mit Cyankalium das Jodmethyl (oder das Chlormethyl): Cyanmethyl, mit Alkalilauge gekocht das Cyanmethyl: essigsaures Alkalisalz, mit Phosphoroxychlorid das essigsaure Alkali: Acetylchlorid, bei dessen Reduction zu Aethylalkohol der Acetaldehyd das Zwischenproduct bildet. Acetaldehyd (s. d.) entsteht auch aus dem essigsauren Calcium durch Erhitzen mit ameisensaurem Calcium.

Darstellung: Technisch wird der Aethylalkohol ausschliesslich durch die sog. »*geistige Gährung*« zuckerhaltiger Flüssigkeiten dargestellt.

Die geistige Gährung wird, wie 1836 Schwann und unabhängig von ihm Cagniard Latour erkannten, durch den sog. *Hefepilz* hervorgerufen, eine Erkenntniss, die sich gegenüber Liebig's mechanischer Gährungstheorie (A. **29**, 100; **30**, 250, 363) erst seit 1857 durch Pasteur's Untersuchung der Gährungserscheinungen allgemein Bahn brach (A. chim. physik. [3] **58**, 323). 1897 zeigte E. Buchner, dass der nach mechanischer Zerstörung der Hefezellen gewonnene Hefepresssaft geistige Gährung hervorzurufen vermag. Ob in dem gährkräftigen Hefepresssaft als Träger der Gährwirkung eine Enzym-ähnliche Substanz, die *Zymase* (Enzymtheorie) oder etwa noch lebendes Protoplasma (Plasmahypothese) anzusehen ist, bleibt noch zu entscheiden (B. **32**, 2086, 2372; **33**, 971, 2764 dort Literaturübersicht; C. 1900 I, 1033; 1901 II, 700).

Unter »*geistiger*« oder »*Alkoholgährung*« versteht man den durch die *Hefe* — ein geformtes oder organisirtes Ferment — bewirkten Zerfall verschiedener Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäure. Die Hefe besteht aus kleinen, etwa 0,01 mm grossen Zellen des *Hefepilzes*: Saccharomyces cerevisiae seu vini.

Bedingungen der geistigen Gährung: Der zu den Sprosspilzen gehörige Hefepilz vermehrt sich unter Knospenbildung in einer verdünnten wässerigen, 5—30° warmen Zuckerlösung, am schnellsten bei 20—30°. Er verlangt zum Wachsthum die Gegenwart von Salzen, namentlich phosphorsauren, und Eiweissstoffen, die sich in zuckerhaltigen Pflanzensäften stets vorfinden. Zur Einleitung der Gährung ist Sauerstoff nöthig (B. **29**, 1983), später vollzieht sie sich auch ohne Luftzutritt. Steigt die Alkoholmenge einer gährenden Flüssigkeit über einen gewissen Grad, so kommt die Gährung zum Stillstand, in einer 14 pct. Alkohol enthaltenden Flüssigkeit vermag der Hefepilz nicht mehr zu wachsen. Ebenso wird der Hefepilz getötet durch Erhitzen auf 60°, durch kleine Mengen Phenol, Salicylsäure, Sublimat u. a. Desinficientien.

Die in reifenden Früchten, Trauben, Aepfeln, Kirschen u. a. m., im Zuckerrohr und der Zuckerrübe und vielen anderen Pflanzen sich bildenden Zuckerarten gehören zu den sog. Kohlenhydraten, die neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss enthalten, wie diese letzteren Elemente im Wasser vorhanden sind. Die Kohlenhydrate werden erst später abgehandelt im Anschluss an die sechssäurigen Alkohole: $C_6H_8(OH)_6$ *Mannit, Dulcit, Sorbit* u. a., als deren erste Oxydationsproducte die einfachen Kohlenhydrate der Formel $C_6H_{12}O_6$ zu betrachten sind. Indessen soll schon hier so viel von den Kohlenhydraten mitgetheilt werden, als zum Verständniss der Alkohol-Gährung nöthig erscheint.

Man theilt die Kohlenhydrate in die folgenden drei Hauptklassen:

1. *Glucosen* oder *Monosen* $C_6H_{12}O_6$: Traubenzucker, Fruchtzucker u. a. m.
2. *Saccharobiosen* $C_{12}H_{22}O_{11}$: Malzzucker, Rohrzucker, Milchzucker u. a. m.
3. *Polysaccharide* $(C_6H_{10}O_5)x$: Stärke, Dextrin u. a. m.

Zu den Zuckerarten der ersten Klasse stehen die Kohlenhydrate der beiden anderen Klassen im Verhältniss von *Anhydriden*.

Der geistigen Gährung unmittelbar fähig sind die einfachen Zuckerarten von der Formel $C_6H_{12}O_6$, vor allem der *Traubenzucker* und der *Fruchtzucker*, von den Saccharobiosen der *Malzzucker*. Technisch ist es von grösster Wichtigkeit, dass die nicht unmittelbar gährungsfähigen Saccharobiosen und die Polysaccharide unter Wasseraufnahme in unmittelbar gährungsfähige Zuckerarten umgewandelt und dann vergohren werden können.

Ungeformte Fermente oder Enzyme. Die Spaltung der Saccharobiosen und Polysaccharide unter Aufnahme von Wasser in Glucosen — man bezeichnet eine derartige unter Wasseraufnahme erfolgende Spaltung oft als *Hydrolyse* — wird durch sog. *ungeformte Fermente* oder *Enzyme*, eiweissähnliche Verbindungen, bewirkt. Die für die geistige Gährung wichtigsten Enzyme sind das *Invertin* und die *Diastase*.

In dem Hefepilz entsteht das in Wasser lösliche *Invertin*, welches seinen Namen daher hat, dass es Rohrzucker in aequimoleculare Mengen Traubenzucker und Fruchtzucker, in sog. *Invertzucker* zu verwandeln vermag, wodurch das Drehungsvermögen der Flüssigkeit umgekehrt, *invertirt* wird. Rohrzucker ist rechtsdrehend, Traubenzucker ebenfalls, dagegen dreht der Fruchtzucker die Ebene des polarisirten Lichtes stärker nach links als die aequimoleculare Menge Traubenzucker sie nach rechts dreht, folglich wird durch die Inversion aus einer rechtsdrehenden Rohrzuckerlösung eine linksdrehende *Invertzucker*lösung:

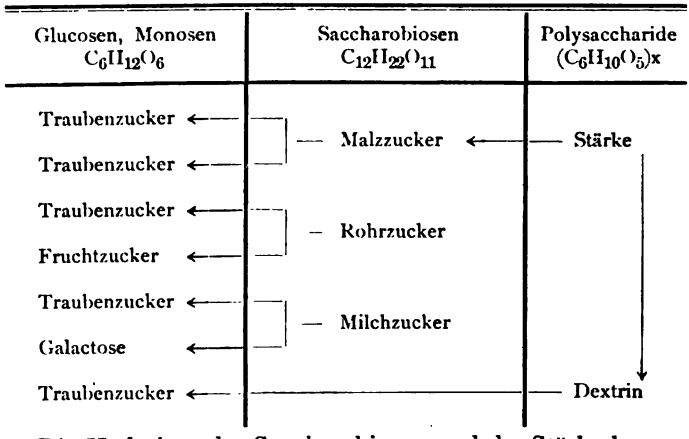
$$\underset{\text{Rohrzucker}}{\underset{\text{r. dreh.}}{C_{12}H_{22}O_{11}}} \xrightarrow[\text{Invertin}]{H_2O} \begin{cases} \longrightarrow C_6H_{12}O_6 \text{ Traubenzucker (r. dreh.)} \\ \longrightarrow C_6H_{12}O_6 \text{ Fruchtzucker (l. dreh.)} \end{cases} \Big\} \text{Invertzucker (l. dreh.)}$$

Diastase nennt man ein ungeformtes Ferment, welches sich beim Keimen der Gerste (und anderer Körnerfrüchte) bildet. Man unterbricht den Keimprocess des sog. *Grünmalzes*, indem man den Keim durch schnelles Trocknen tötet und hierauf das *Malz* dem

Darren unterwirft, bei einer Temperatur, welche die Wirksamkeit der Diastase nicht beeinträchtigt. Die im Malz enthaltene Diastase vermag die Stärke bei einer Temperatur von 50—60° zu hydrolysiren. Hierbei gehen $^2/_3$ der Stärke in *Malzzucker*, einen unmittelbar durch Hefe vergährbaren Zucker, über und $^1/_3$ in *Dextrin*, welches letztere durch die Diastase sehr viel langsamer in Traubenzucker übergeht.

Der Malzzucker gehört wie der Rohrzucker zu den Saccharobiosen, er spaltet sich unter Wasseraufnahme in Traubenzucker. Der Milchzucker, ebenfalls eine Saccharobiose, geht bei der Wasseraufnahme in ein Gemenge aequimolecularer Mengen Galactose und Traubenzucker über. Eine Uebersicht über diese hydrolytischen Beziehungen gibt das folgende Schema:

Kohlenhydrate.



Die Hydrolyse der Saccharobiosen und der Stärke kann man auch mit warmer verdünnter Schwefelsäure herbeiführen, wodurch die Stärke in Traubenzucker und Dextrin verwandelt wird. In der Technik bedient man sich bei Bereitung zuckerhaltiger Säfte aus stärkehaltigen Materialien zum Zweck der Vergährung fast nur der Diastase des Malzes.

Nach Pasteur zerfallen 94—95 pct. des Zuckers in *Alkohol* und *Kohlensäure* nach der Gleichung:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2.$$

Zugleich entstehen *Fuselöl*, etwas *Glycerin* (2—5 pct.) und *Bernsteinsäure* (0,6 pct.), die beiden letzteren gegen Ende der Gährung (B. 27, R. 671). Im Fuselöl sind normal-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ und besonders Gährungs-

amylalkohol — ein Gemenge von Isobutylcarbinol $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH_2CH_2OH$ und optisch activem Methyl-aethylcarbincarbinol $\begin{matrix}CH_3CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}H.CH_2OH$ (S. 144) — aufgefunden worden.

Ausser durch Saccharomycesarten wird die Alkoholgährung auch durch andere Sprosspilze, wie *Mucor mucedo*, hervorgerufen. Bemerkenswerth sind die verschiedenartigen Nebengährungen, die durch Spaltpilze (*Schizomyceten*) hervorgebracht werden. Es scheint, dass die Bildung von Fuselölen (Butyl- und Amylalkohole) bei der gew. Hefegährung durch dieselben verursacht ist. Alkoholgährung ohne Mitwirkung von Organismen findet in unverletzten reifen Früchten (Weintrauben, Kirschen) statt, wenn dieselben in einer CO_2-Atmosphäre verweilen.

Gewinnung alkoholhaltiger Getränke. Ausgangsmaterialien für die Gewinnung alkoholhaltiger Flüssigkeiten durch Gährung sind:

1. *Zuckerhaltige Pflanzensäfte.*

2. *Stärkemehlhaltige Materialien,* Samen von Getreide und Kartoffeln.

Entweder werden die gegohrenen Flüssigkeiten unmittelbar verbraucht: *Wein, Bier,* oder sie werden vorher destillirt, *gebrannt,* um so den je nach der Herkunft verschieden riechenden und schmeckenden *Branntwein* zu liefern, dessen Alkoholgehalt über 50 pCt. steigen kann:

1. Durch Gährung zuckerhaltiger Pflanzensäfte bereitet man:

a) *ohne* nachherige Destillation aus:
Trauben: Wein,
Aepfeln: Aepfelwein,
Johannisbeeren: Johannisbeerwein
u. s. w.

b) *mit* späterer Destillation aus:
Trauben: Cognac,
Melasse: Rum,
Kirschen: Kirschwasser (Baden),
Zwetschen: Sliwowitz (Böhmen)
u. a. m.

2. Aus stärkemehlhaltigen Materialien, nach Verzuckerung der Stärke mit Malz, durch Gährung:

a) *ohne* spätere Destillation aus:
Gerste: Bier,
Weizen: Weissbier (Berlin).

b) *mit* nachheriger Destillation aus:
Gerste und Roggen, Weizen oder Hafer und Mais: Kornbranntwein verschiedener Art,
Reis: Arrac (Ostindien),
Kartoffeln: Kartoffelspiritus.

Gewinnung von Kartoffelspiritus.[1]) Der reine Aethylalkohol wird aus dem Kartoffelspiritus bereitet. Zunächst erhitzt man die Kartoffeln mit Dampf unter 2—3 Atmosphären Druck im sog. *Dämpfer,* einem geschlossenen Apparat auf 140—150°. Nach der Dämpfung öffnet man das untere Ventil des Dämpfers, durch welches nunmehr die Kartoffeln im Zustand von Kartoffelbrei herausgedrückt werden. Derselbe wird hierauf mit fein zerquetschtem, mit Wasser angerührtem Malz bei 57—60° im *Maischapparat* gemischt und hierdurch die Kartoffelstärke verzuckert. Die *Maische* lässt man, nachdem sie auf Gährtemperatur abgekühlt ist, in die *Gährbottiche* fliessen, in denen sie mit »*reincultivirter*« *Kunsthefe* in Gährung gebracht wird. Die gegohrene Maische liefert der Destillation unterworfen den Rohspiritus; den Destillations-Rückstand nennt man *Schlempe.*

[1]) Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. 14. Aufl. 1893. S. 948.

Gewinnung von reinem absoluten Alkohol. Der Rohspiritus wird zur weiteren Reinigung fabrikmässig in Colonnenapparaten von Savalle, Pistorius, Ilges[1]) u. a. fractionirt destillirt (S. 61). Der zuerst übergehende, leichter flüchtige Vorlauf enthält Aldehyd, Acetal und andere Substanzen. Es folgt dann ein reinerer Spiritus, 90—96 pct. Alkohol enthaltend, welcher in der Technik Sprit genannt wird. Zuletzt geht der Nachlauf über, welcher die Fuselöle enthält. Um den Spiritus fuselfrei zu erhalten, wird er vor der Destillation, nachdem er mit Wasser verdünnt worden ist, durch ausgeglühte Holzkohle filtrirt, welche die Fuselöle zurückhält. Um völlig wasserfreien Alkohol zu gewinnen, destillirt man den rectificirten Spiritus (mit 95—96 pct. Alkohol) mit geglühter Pottasche, wasserfreiem Kupfersulfat, gebranntem Kalk (A. **160**, 249) oder Baryumoxyd.

Nachweis von Wasser im Alkohol. Wasserfreier (absoluter) Alkohol löst Baryumoxydhydrat mit gelber Farbe und bläut wasserfreies Kupfersulfat nicht. Er löst sich in wenig Benzol ganz klar auf; bei mehr als 3 pCt. Wasser findet Trübung statt. Fügt man absoluten Alkohol zu einem Gemenge von Anthrachinon mit etwas Natriumamalgam, so färbt er sich dunkelgrün, während bei Spuren von Wasser eine rothe Färbung eintritt (B. **10**, 927). Calciumcarbid entwickelt in wasserhaltigem Alkohol Acetylen, wasserfreier greift es in der Kälte nicht an (C. 1898 I, 658, 1225).

Nachweis von Alkohol. Geringe Mengen von Alkohol in Lösungen erkennt und bestimmt man entweder durch Oxydation zu Aldehyd (s. diesen), oder indem man ihn, bei Abwesenheit anderer Jodoform bildender Körper mittelst verdünnter Kalilauge und etwas Jod in Jodoform überführt (B. **13**, 1002); ferner durch Ueberführung in den Benzoësäureester mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **19**, 3218; **21**, 2744).

Eigenschaften. Der absolute reine Alkohol ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die einen angenehmen ätherischen Geruch besitzt, bei 78,3° (760 mm) kocht (C. 1901 II, 621) und das specif. Gew. 0,806 bei 0° oder 0,789 bei 20° zeigt. Bei der Abkühlung mit flüssiger Luft wird er dickflüssig und erstarrt zu einer firnissartigen Masse, die bei −112° schmilzt (B. **33**, 638). Er brennt mit nicht leuchtender Flamme, absorbirt sehr energisch Wasser aus der Luft. Beim Mengen mit Wasser findet unter Erwärmung eine Contraction statt, deren Maximum bei einem Gehalt an Wasser eintritt, welcher nahe der Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ entspricht. Der Gehalt wässeriger Lösungen an Alkohol[2]) wird entweder in Gewichtsprocenten (Graden nach Richter) oder in Volumprocenten (Graden nach Tralles) angegeben. Man ermittelt ihn mittelst sog. »*Alkoholometer*«, deren Scala entweder direct Gewichtsprocente oder Volumprocente für eine bestimmte Temperatur (15° C.) angeben. Oder man ermittelt die Dampfspannung mit dem sog. *Vaporimeter*

[1]) Ferd. Fischer: Hdb. d. chem. Technologie. **14**. Aufl. 1893. S. 959.

[2]) Tafeln zur Ermittelung des Alkoholgehaltes von Alkohol-Wassermischungen aus dem specifischen Gewicht von Windisch. Berlin 1893.

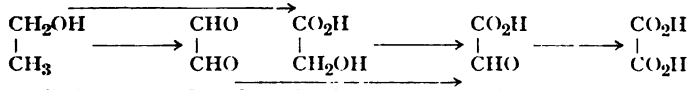
von Geissler, oder bestimmt den Kochpunkt mittelst des *Ebullioskops*.

In alkoholhaltigen Getränken bestimmt man nach vorausgegangener Destillation den Alkoholgehalt des Destillates.[1])

Der Alkohol löst viele mineralische Salze, die Aetzalkalien, die Kohlenwasserstoffe, Harze, Fettsäuren und die meisten anderen Kohlenstoffverbindungen. Auch die meisten Gase lösen sich in ihm leichter als in Wasser; so lösen 100 Volume Alkohol 7 Vol. Wasserstoff, 25 Vol. Sauerstoff, 16 Vol. Stickstoff.

Mit einigen Salzen, wie mit Calciumchlorid, Magnesiumnitrat, bildet der Aethylalkohol krystallinische Verbindungen, in denen er die Rolle des Krystallwassers spielt.

Umwandlungen. Der Aethylalkohol liefert mit Alkalimetallen: Alkoholate; mit Schwefelsäure: Aethylschwefelsäure; mit Schwefelsäureanhydrid: Carbylsulfat (S. 99); mit Brom- und Jodphosphor: Brom- und Jodaethyl. Als primärer Alkohol wird er durch Oxydationsmittel, wie Mangansuperoxyd und Schwefelsäure, Chromsäure, Platinschwarz und Luft in Acetaldehyd und Essigsäure übergeführt (S. 122). Durch Chlor und Brom wird er zu Acetaldehyd oxydirt, der sich mit Alkohol in Acetal verwandelt; aus dem Acetal entstehen Chloral- und Bromalalkoholat. Durch Einwirkung von Bleichkalk geht er in Chloroform, durch Jod und Alkali in Jodoform über. Salpetersäure, die frei von salpetriger Säure ist, wandelt den Alkohol in Aethylnitrat (S. 162) um. Man vermag aber auch unter geeigneten Bedingungen den Alkohol so mit Salpetersäure zu oxydiren, dass ausser der CH_2OH-Gruppe die CH_3-Gruppe angegriffen wird, wodurch Glyoxal, Glycolsäure, Glyoxalsäure und Oxalsäure entstehen:



Aethylalkohol Glyoxal Glycolsäure Glyoxalsäure Oxalsäure.

Durch Einwirkung von Alkohol auf Quecksilber und überschüssige Salpetersäure entsteht Knallquecksilber (s. d.).

Leitet man Alkohol durch glühende Röhren, so beginnt die Zersetzung bei 800° und bei 820—830° spaltet sich etwa $^1/_5$ in Aethylen und Wasser, $^4/_5$ in Aldehyd und Wasserstoff, $^2/_5$ des Aldehyds zerfallen in Methan und Kohlenoxyd (B. **34**, 3579).

---

[1]) Post: Chemisch-technische Analyse. Braunschweig 1891. Böckmann: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden. Berlin 1899. König: Chemie der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel. 1893. Elsner: Die Praxis des Chemikers bei Untersuchung von Nahrungsmitteln u. s. w. 1893.

Alkoholate. Von den Alkoholaten ist das Natriumaethylat das wichtigste, da es zu einer Reihe kernsynthetischer Reactionen als Wasser und Alkohol abspaltendes Mittel Verwendung gefunden hat. Stellt man es durch Lösen von Natrium in Alkohol dar, so ist es erst durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 200° völlig vom Alkohol frei als weisses voluminöses Pulver zu erhalten (A. **202**, 294; B. **22**, 1010). Oder man erhitzt eine mit der berechneten Menge Natrium versetzte Toluol- oder Xylollösung von Alkohol bis zur Aufzehrung des Natriums unter Rückflusskühlung (B. **24**, 649). Durch überschüssiges Wasser werden die Alkoholate in Alkohol und Alkalihydroxyd zersetzt, bei wenig Wasser ist die Umsetzung nur eine theilweise. Es bilden sich daher auch die Alkoholate beim Lösen von KOH und NaOH in starkem Alkohol. Mit Natriumsuperoxyd geht Alkohol in Natriumalkoholat und Natrylhydroxyd $NaO.OH$ über (B. **27**, 2299).

Calciumaethylat entsteht auch durch Zersetzung von Calciumcarbid mit Alkohol in der Hitze (B. **28**, R. 61).

Aluminiumaethylat $Al(OC_2H_5)_3$ F. 134° Kp_{14} 205°, $Al(OC_3H_7)_3$ F. 106° Kp_{14} 248° sind bemerkenswerth, weil sie unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig sind. $Al(OCH_3)_3$ zersetzt sich auch beim Erhitzen unter vermindertem Druck. Man stellt diese Verbindungen durch Einwirkung von amalgamirtem Aluminium auf die Alkohole dar (C. 1900 I, 10, 585).

Substituirte Aethylalkohole sind:

1. $CH_2Cl.CH_2OH$ **Glycolchlorhydrin** (Brom-, Jodhydrin).
2. $CHCl_2.CH_2OH$ **Dichloraethylalkohol**, flüssig, Kp. 146° (B. **20**, R. 363).
3. $CCl_3.CH_2OH$ **Trichloraethylalkohol**, F. 18°, Kp. 151° (A. **210**, 63).
4. $CH_2NO_2.CH_2OH$ **Nitroaethylalkohol.**
5. $CH_2NH_2.CH_2OH$ **Oxaethylamin**
6. $CH_3.CH(NH_2)OH$ **Aldehydammoniak** } **Amidoaethylalkohole.**

Von diesen Verbindungen werden 1, 2 und 5 bei dem Aethylenglycol, 6 bei dem Acetaldehyd abgehandelt. Di- und Trichloraethylalkohol sind durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Di- bezw. Trichloracetaldehyd erhalten worden (S. 127); der Trichloraethylalkohol entsteht auch aus Urochloralsäure (s. d.). Die Beziehungen der drei chlorsubstituirten Aethylalkohole zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

Monochloraethylalkohol $CH_2Cl.CH_2OH$ entspricht $CH_2OH.CH_2OH$ Glycol,
Dichloraethylalkohol $CHCl_2.CH_2OH$ entspricht $CHO.CH_2OH$ Glycolylaldehyd,
Trichloraethylalkohol $CCl_3.CH_2OH$ entspricht $COOH.CH_2OH$ Glycolsäure.

3. **Propylalkohole** [*Propanole*] $C_3H_7.OH$. Wie in der Einleitung zu den einwerthigen Alkoholen auseinandergesetzt wurde, sind zwei isomere Propylalkohole der Theorie nach denkbar: Der primäre normale Propylalkohol und der secundäre Isopropylalkohol. Aus den Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen folgt ihre Konstitution (S. 129).

Normalpropylalkohol: $CH_3CH_2.CH_2OH$, Kp. 97,4°, D_{20} 0,8044.

Isopropylalkohol: $CH_3CH(OH)CH_3$, Kp. 82,7°, D_{20} 0,7887.

Der **Normalpropylalkohol** findet sich im Fuselöl (Chancel 1853) und wird daraus durch fractionirte Destillation dargestellt.

Er bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischt, sich aber nicht in einer kalten gesättigten Chlorcalciumlösung auflöst, wodurch er vom Aethylalkohol unterschieden werden kann. Er kann durch Reduction von Propylaldehyd erhalten werden und geht durch Oxydation in Propylaldehyd und Propionsäure über. Mit Schwefelsäure bildet er Propylen, das mit Jodwasserstoff in Isopropyljodid übergeht. Aus dem Isopropyljodid kann man den Isopropylalkohol darstellen (S. 129), welcher auch aus Aceton, seinem Oxydationsproduct, bei der Reduction entsteht.

Der **secundäre** oder **Isopropylalkohol**, das *Dimethylcarbinol* wurde 1855 von Berthelot aus Propylen mit Schwefelsäure (S. 125) und 1862 von Friedel aus Aceton erhalten. Kolbe (Z. Ch. 1862, 687) erkannte in dem Isopropylalkohol den ersten Vertreter der von ihm vorausgesagten secundären Alkohole (S. 122).

Er entsteht auch aus Propylenoxyd (s. d.) durch Reduction, aus Ameisensäureester mittelst Zink und Jodmethyl, aus Acetaldehyd mittelst Methylmagnesiumjodid (S. 128). Bemerkenswerth ist seine Bildung aus Normalpropylamin durch salpetrige Säure neben primärem Propylalkohol und Propylen.

Am zweckmässigsten gewinnt man ihn aus Isopropyljodid (S. 125), das sich leicht aus Glycerin bereiten lässt, durch Kochen mit 10 Th. Wasser und frisch gefälltem Bleihydroxyd am Rückflusskühler, oder durch Erhitzen mit 20 Vol. Wasser auf 100° (A. **186**, 391). Durch Oxydation geht er in Aceton, durch Chlor in asym. Tetrachloraceton (s. d.) über.

Trichlorisopropylalkohol $\begin{matrix}CCl_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$ entsteht aus Chloral und Zinkmethyl (S. 127), schmilzt bei 49° und kocht gegen 155° (A. **210**, 78).

4. **Butylalkohole** C_4H_9OH sind 4 isomere möglich: 2 primäre, 1 secundärer und 1 tertiärer (S. 122), die sämtlich bekannt sind:

Name	Formel	Smp.	Kchp.	Spec. Gew.
1. Normalbutylalkohol	$CH_3(CH_2)_2CH_2.OH$	flüssig	116,8°	0,8099 bei 20°
2. Isobutylalkohol	$(CH_3)_2CH.CH_2.OH$	»	108,4°	0,8020 » 20°
3. Secund. Butylalkohol	$\begin{matrix}CH_3CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH$	»	99°	0,8270 » 0°
4. Tert. Butylalkohol	$(CH_3)_3C.OH$	25°	83°	0,7788 » 30°

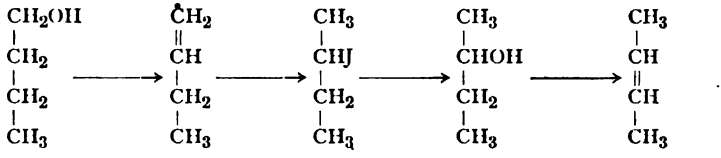
Der **Normalbutylalkohol**, *Normalpropylcarbinol* [*1-Butanol*], entsteht aus Butyraldehyd durch Reduction (Methode 4a, S. 125). Bemerkenswerth ist seine Darstellung durch Schizomycetengährung aus Glycerin neben Trimethylenglycol $CH_2(OH).CH_2.CH_2(OH)$ (Fitz, B. **16**, 1438; **29**, R. 72).

Trichlorbutylalkohol $CH_3CHCl.CCl_2.CH_2OH$, aus Butylchloral und Zinkaethyl (S. 127), sowie aus Urobutylchloralsäure, schmilzt bei 62° und kocht unter 45 mm bei 120° (A. **218**, 372).

Secundärer Butylalkohol, *Methylaethylcarbinol, Butylenhydrat* [*2-Butanol*], ist eine stark riechende Flüssigkeit. Er entsteht aus dem Methylaethylketon

durch Reduction mit Na und H_2O unter Aether (C. **1901** II, 1113), ferner aus dem Normalbutylalkohol durch Umwandlung in Butylen, Anlagerung von Jodwasserstoff und Verseifung des Jodides (S. 129). Dasselbe Jodid wird durch Behandlung von Erythrit $CH_2OH[CHOH]_2CH_2OH$ mit Jodwasserstoff erhalten. Durch Erhitzen auf 240—250° zerfällt er in Wasser und β-Butylen $CH_3.CH{=}CH.CH_3$.

Die genetischen Beziehungen zwischen dem normalen primären und secundären Butylalkohol, sowie dem α-Butylen und β-Butylen werden durch folgendes Schema veranschaulicht:



Isobutylalkohol, *Isopropylcarbinol, Gährungsbutylalkohol, [Methyl-2-propanol-1]*, findet sich im Fuselöl, namentlich des Kartoffelspiritus, und besitzt einen fuseligen Geruch. Er lässt sich leicht in Isobutylen $(CH_3)_2C{=}CH_2$ umwandeln, aus dem durch Anlagerung von Halogenwasserstoffsäuren Abkömmlinge des Tertiärbutylalkohols entstehen, die in den letzteren Alkohol übergeführt werden können (S. 101). Ueber die Einwirkung von Chlor auf Isobutylalkohol s. B. **27**, R. 507; **29**, R. 992.

Tertiärbutylalkohol, *Trimethylcarbinol* [*Dimethyl-aethanol*], wurde 1863 als erster Vertreter der von Kolbe vorausgesehenen tertiären Alkohole durch Butlerow (A. **144**, 1) aus Acetylchlorid und Zinkmethyl (S. 126) dargestellt. Durch Oxydation entsteht aus dem tertiären Butylalkohol die dem Isobutylalkohol entsprechende Isobuttersäure $(CH_3)_2CH.CO_2H$, was wohl aus der Zwischenbildung von Isobutylen $(CH_3)_2C{=}CH_2$, Umwandlung desselben durch Anlagerung von Wasser in Isobutylalkohol $(CH_3)_2CH.CH_2OH$ und Oxydation des letzteren zu erklären ist (A. **189**, 73). Das Isobutylen, welches aus Isobutylalkohol und tertiärem Butylalkohol durch Wasserentziehung entsteht, kann man durch Addition von ClOH und Reduction des entstandenen Chlorhydrins in Isobutylalkohol und durch HJ in tertiäres Butyljodid, also auch in tertiären Butylalkohol zurückverwandeln (S. 128).

Die Kochpunkte der Halogenwasserstoffsäureester der Butylalkohole sind bei den Halogenalkylen zusammengestellt (S. 159).

Trichlortertiärbutylalkohol, Acetonchloroform $CCl_3.C(OH)(CH_3)_2$ siehe α-Oxyisobuttersäure.

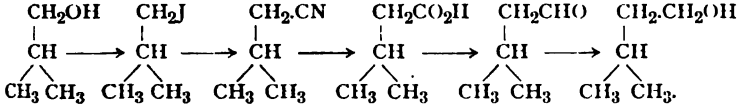
Amylalkohole $C_5H_{11}.OH$. Der Theorie nach sind 8 Isomere möglich: 4 primäre, 3 secundäre und 1 tertiärer, die sämmtlich bekannt sind. Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Formeln und Kochpunkte der 8 Amylalkohole. Der Name Amylalkohol ist von ἄμυλον Stärke abgeleitet, weil der am ersten bekannte Amylalkohol in dem bei der Bereitung des Branntweins aus Kartoffelstärke entstehenden Fuselöl gefunden wurde.

Name	Formel	F.	Kp.760
1. Normalamylalkohol . .	$CH_3.[CH_2]_3CH_2.OH$		137°
2. Isobutylcarbinol . . .	$(CH_3)_2CHCH_2.CH_2.OH$		131°
3. Activer l-Amylalkohol .	$CH_3CH_2\overset{CH_3}{\underset{\bullet}{>}}CH.CH_2OH$		128°
4. Tertiärbutylcarbinol . .	$(CH_3)_3.C.CH_2.OH$	+49°	112°
5. Diaethylcarbinol . . .	$(CH_3CH_2)_2CH.OH$		116°
6. Methyl-n-propylcarbinol .	$CH_3CH_2CH_2\overset{CH_3}{\underset{\bullet}{>}}CH.OH$		118°
7. Methyl-isopropylcarbinol	$(CH_3)_2CH\overset{CH_3}{\underset{\bullet}{>}}CH.OH$		112°
8. Dimethylaethylcarbinol	$CH_3CH_2\overset{(CH_3)_2}{>}C.OH$	−12°	102,5°

Drei dieser 8 Alkohole enthalten ein mit einem Sternchen • gekennzeichnetes asymmetrisches Kohlenstoffatom, sind also in je drei Modificationen: zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification (S. 38) denkbar, wodurch die Zahl der möglichen Amylalkohole auf 14 steigen würde. Ueber den Zusammenhang der Kochpunkte mit den Reactionsgeschwindigkeiten dieser Alkohole s. B. **30**, 2784.

1. Der **normale Amylalkohol** wird am leichtesten aus normalem Amylamin aus Capronsäure (s. d.) dargestellt. Er ist in Wasser nahezu unlöslich und besitzt einen fuseligen, kratzenden Geruch.

2. **Isobutylcarbinol** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH$ findet sich als Angelicasäure- und Crotonsäureester im römischen Kamillenöl und bildet den Hauptbestandtheil des aus dem Fuselöl abgeschiedenen Gährungsamylalkohols (S. 136). Rein ist er synthetisch vom Isobutylalkohol aus erhalten worden, der ihm in der Structur nahe steht und neben ihm im Fuselöl vorkommt:



Der aus dem Fuselöl abgeschiedene Gährungsamylalkohol, von unangenehmem, zum Husten reizenden Geruch, bei 129 bis 132° kochend, besteht hauptsächlich aus inactivem Isobutylcarbinol. Ausserdem enthält er l-Methylaethyl-carbincarbinol als activen Bestandtheil. Er dreht die Polarisationsebene nach links; die Activität ist durch den activen Amylalkohol verursacht.

Beide Alkohole lassen sich durch die verschiedene Löslichkeit der amylschwefelsauren Baryumsalze trennen. Das schwerer lösliche Salz liefert das inactive Isobutylcarbinol (Pasteur). Leichter gelingt nach Le Bel die Trennung der beiden Alkohole durch Einleiten von ClH; das Isobutylcarbinol

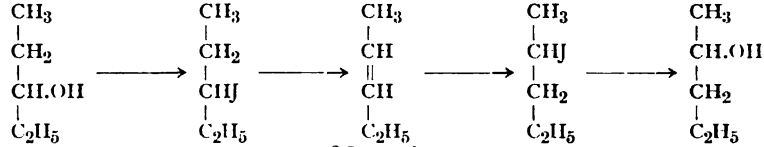
wird zuerst esterificirt, während der active Amylalkohol zurückbleibt (A. **220**, 149). Noch besser eignet sich die Veresterung der 3-Nitrophtalsäure zur Trennung (Marckwald B. **34**, 479). Ersterer gibt bei der Oxydation inactive, letzterer active Valeriansäure. Mit Zinkchlorid destillirt gibt der rohe Gährungsamylalkohol das gew. Amylen, welches hauptsächlich aus $(CH_3)_2C{:}CH.CH_3$ besteht, entstanden durch Umlagerung des Isobutylcarbinols; ausserdem enthält das Amylen noch γ-Amylen und α-Amylen (S. 103).

3. **Activer l-Amylalkohol**, *Secundärbutylcarbinol, Methylaethylcarbincarbinol* $CH_3CH_2\overset{*}{C}H(CH_3).CH_2OH$. Von den beiden activen Modificationen ist die linksdrehende der optisch active Bestandtheil des Gährungsamylalkohols. Die Menge des optisch activen Alkohols im Gährungsamylalkohol beträgt gegen 13 bis 58 pCt. je nach der Herkunft des Alkohols (B. **35**, 1596) und sein Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -5{,}9^0$. Die aus dem Links-secundärbutylcarbinol dargestellten Abkömmlinge: Chlorid, Bromid, Jodid, Methylaethylessigsäure (s. Valeriansäure) sind optisch activ und zwar rechtsdrehend (B. **28**, R. 410; **29**, 59).

Durch Erhitzen mit Aetznatron entsteht nach Le Bel die inactive Modification, die durch Spaltpilzgährung das Rechts-secundärbutylcarbinol liefert (B. **15**, 1506).

4. **Tertiärbutylcarbinol** $(CH_3)_3.C.CH_2OH$ entsteht durch Reduction des Chlorides der Trimethylessigsäure oder Pivalinsäure (B. **24**, R. 557) mit Natriumamalgam; es schmilzt bei 49°. Sein Amin gibt mit salpetriger Säure in Folge einer merkwürdigen Atomverschiebung das Dimethylaethylcarbinol (B. **24**, 2161).

5. **Diaethylcarbinol** $(C_2H_5)_2CH.OH$ wurde durch Behandlung von Ameisensäure-aethylester mit Zink und Jodaethyl erhalten. Aus seinem Jodid lässt sich β-Isoamylen $C_2H_5.CH{=}CH.CH_3$ darstellen, das durch Jodwasserstoff in das Jodid des Methyl-normalpropylcarbinols übergeht, aus dem man den entsprechenden Alkohol gewinnen kann:

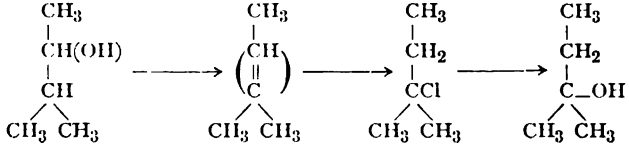


β-Isoamylen.

Die beiden Methylpropylcarbinole entstehen durch Reduction von Methylnormalpropylketon und Methylisopropylketon durch Natriumamalgam.

6. **Methylnormalpropylcarbinol** $CH_3.CH_2.CH_2\overset{*}{C}H(OH)CH_3$, wird durch Penicillium glaucum optisch activ (Le Bel), indem die rechtsdrehende Modification zerstört wird und die linksdrehende übrig bleibt.

7. **Methylisopropylcarbinol** $(CH_3)_2CH.CH(OH)CH_3$ liefert, offenbar unter Zwischenbildung von Amylen $(CH_3)_2.C{=}CHCH_3$, mit Halogenwasserstoffsäuren und Phosphorpentachlorid Derivate des tertiären Amylalkohols:



Die wahren Derivate des Methyl-isopropylcarbinols entstehen aus dem α-Isoamylen $(CH_3)_2CH.CH:CH_2$ (S. 103) durch Addition der Halogenwasserstoffe bei gew. Temperatur oder beim Erwärmen.

8. **Tertiärer Amylalkohol**, *Dimethyl-aethylcarbinol, Amylenhydrat* $\frac{(CH_3)_2}{C_2H_5}$>C.OH, eine wie Campher riechende Flüssigkeit, die ähnlich schlaferregend wie Chloralhydrat wirkt und daher technisch dargestellt wird.

Als Ausgangsmaterial dient der Gährungsamylalkohol, der mit Chlorzink gewöhnliches Amylen liefert, das hauptsächlich aus β-Isoamylen $CH_3CH=C<\frac{CH_3}{CH_3}$ (S. 103) besteht. Man schüttelt es bei —20° mit Schwefelsäure, die mit $^1/_3$—1 Volum Wasser verdünnt ist, und kocht die Lösung mit Wasser (A. **190**, 345). Ferner entsteht es aus dem Amin des Tertiärbuthylcarbinols (s. d.) mit salpetriger Säure (B. **24**, 2519) und aus Propionylchlorid mit Zinkmethyl (S. 126). Es zersetzt sich bei 200° in Wasser und β-Isoamylen.

Höhere homologe Grenzalkohole $C_nH_{2n+1}OH$.

Von den höheren homologen Grenzalkoholen sind zahlreiche Vertreter bekannt. Von den theoretisch möglichen 17 Hexylalkoholen sind 14, von den 38 Heptylalkoholen 13 dargestellt. Je höher wir in der Reihe kommen, um so grösser ist die Anzahl der theoretisch möglichen, um so geringer die Anzahl der bekannten Alkohole. Nur einige dieser Alkohole sind bemerkenswerth, sei es ihrer Bildungsweise oder ihrer Structur, sei es ihres Vorkommens im Pflanzen- und Thierreich wegen. Meist sind es normale Alkohole, deren Namen, Formeln, Schmelz- und Kochpunkte die folgende Zusammenstellung enthält:

Name	Formel	F.	Kp.
n-Hexylalkohol	$CH_3[CH_2]_4.CH_2OH$	—	157°
Pinakolylalkohol	$(CH_3)_3C.(CHOH)CH_3$	+4°	120°
n-Heptylalkohol	$CH_3[CH_2]_5.CH_2OH$	—	175°
Pentamethylaethylalkohol	$(CH_3)_3C.C(CH_3)_2OH$	+17°	131°
n-Octylalkohol	$CH_3[CH_2]_6.CH_2OH$	—	199°
Cetylalkohol oder Aethal	$CH_3[CH_2]_{14}.CH_2OH$	+49,5°	g. 340°
Cerylalkohol oder Cerotin	$C_{26}H_{53}.OH$	79°	—
Melissyl- oder Myricylalkohol	$C_{30}H_{61}.OH$	85°	—

n-Hexylalkohol kommt als Essigsäure- und Buttersäureester im Oel des Samens von *Heradeum giganteum* vor (A. **163**, 193).

Pinakolylalkohol riecht campherartig. Er wurde durch Reduction von Pinakolin (s. d.) oder Tertiärbutylmethylketon $(CH_3)_3.C.CO.CH_3$ dargestellt. Ueber seine Umwandlungsproducte siehe B. **26**, R. 14; C. 1901 II, 1157, vgl. Tetramethylaethylen.

n-Heptylalkohol wurde aus Oenanthol (s. d.) durch Reduction und aus n-Heptan dargestellt (A. **161**, 278).

n-Octylalkohol $C_8H_{17}.OH$ findet sich als Essigsäureester im flüchtigen Oel von *Heracleum spondylium*, als Buttersäureester im Oel von *Pastinaca sativa* und im Oel von *Heracleum giganteum* (A. **185**, 26).

Cetylalkohol, *Hexadecylalkohol*, *Aethal* $C_{16}H_{33}OH$. Dieser Alkohol bildet eine weisse, krystallinische, bei 49,5° schmelzende Masse. Er wurde 1818 von Chevreul aus *Palmitinsäurecetylester*, dem Hauptbestandtheile des *Wallraths* (s. Palmitinsäure), durch Verseifen mit alkoholischer Kalilösung erhalten:

$$\begin{matrix} C_{16}H_{31}O \\ C_{16}H_{33} \end{matrix}\!\!>\!O + KOH = \underset{\text{Aethal}}{C_{16}H_{33}.OH} + \underset{\text{Palmitins. Kalium.}}{C_{16}H_{31}O.OK}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat gibt er Palmitinsäure (S. 130):

$$C_{15}H_{31}.CH_2OH + KOH = C_{15}H_{31}COOK + 2H_2.$$

Cerylalkohol, *Cerotin* $C_{26}H_{53}.OH$, bildet als Cerotinsäureester $C_{26}H_{51}O.OC_{26}H_{53}$ (B. **30**, 1418) das *chinesische Wachs* und wird durch Schmelzen des letzteren mit Kalihydrat gewonnen. Das Cerotin bildet eine weisse krystallinische Masse, die bei 79° schmilzt. Mit Kalihydrat geschmolzen gibt es Cerotinsäure.

Melissylalkohol, *Myricylalkohol* $C_{30}H_{61}.OH$, findet sich als Palmitinsäureester im *Bienenwachs* und wird in derselben Weise wie die vorhergehenden abgeschieden. Er schmilzt bei 85°. Sein Chlorid schmilzt bei 64°, das Jodid bei 69,5°. Das Myricyljodid liefert mit Natrium das *Hexacontan* $C_{60}H_{122}$ oder Dimyricyl (S. 93).

B. Ungesättigte Alkohole.

1. Olefinalkohole $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die ungesättigten Alkohole stehen zu den Olefinen in demselben Verhältniss wie die gesättigten Alkohole zu den Paraffinen. Sie zeigen ausser dem allgemeinen Verhalten der Alkohole noch die Additionsfähigkeit der Olefine. Der wichtigste Vertreter ist der Allylalkohol $CH_2=CH.CH_2OH$. Durch Oxydation mit Chamäleonlösung entstehen aus den Allylalkoholen unter Lösung der doppelten Bindung dreisäurige Alkohole: Glycerine (B. **21**, 3347).

1. Vinylalkohol *Vinol* $CH_2=CH.OH$ ist in Form einer Quecksilberoxychloridverbindung: $C_2H_3O_2Hg_3Cl_2$ aus Aethylaether, in dem er stets in kleiner Menge enthalten ist (Poleck und Thümmel, B. **22**, 2863), durch alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung abgeschieden worden. Er entsteht unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 aus dem Aether durch Oxydation mit atmosphärischem Sauerstoff. Aus seiner Quecksilberverbindung konnte der Vinylalkohol nicht abgeschieden werden, stets trat wie bei allen Reactionen, bei denen er entstehen sollte, der isomere Acetaldehyd CH_3CHO auf (S. 46). Wie schon in der Einleitung mitgetheilt wurde, hat die Atomgruppirung $=C=CH.OH$ das Bestreben, sich in $=CH.C\!<\!^{O}_{H}$ umzulagern (Erlenmeyer sen. B. **13**, 309; **14**, 320), indessen sind noch einige beständigere Verbindungen als der Vinylalkohol bekannt geworden, in denen die Gruppirung $=C=CHOH$ und $=C=C(OH)R$ (s. Oxymethylenketone) enthalten ist.

Als Halogenwasserstoffsäureester des Vinylalkohols sind die Monohalogensubstitutionsproducte des Aethylens (S. 116) aufzufassen. Der Vinylaether, der Vinylaethyläther, das Vinylsulfid und die Vinyl- oder Aethylensulfosäure sind bekannt (S. 172). Auch findet sich das Radical Vinyl in dem physiologisch wichtigen Neurin, sowie in Pflanzenalkaloïden (s. d.).

2. **Allylalkohol** [*Propenol*-3] $C_3H_5.OH = CH_2{:}CH.CH_2.OH$. Allylverbindungen finden sich im Pflanzenreich: im Knoblauchöl das Diallyldisulfid und Diallyltrisulfid (C. 1892 II, 833), im Senföl die Verbindung $C_3H_5N{=}C{=}S$ das Allylsenföl. Der Allylalkohol kann 1. durch Erhitzen des leicht aus Glycerin darstellbaren Allyljodids mit 20 Th. Wasser auf 100° erhalten werden. 2. Er entsteht ferner durch die Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Acroleïn $CH_2{:}CH.COH$, und 3. von Natrium auf das Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2OH$ (B. **24**, 2670). 4. Man gewinnt ihn am besten aus Glycerin durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Oxalsäure (A. **167**, 222).

Bei dieser Reaction zerfällt der zunächst entstehende Monoameisensäureester (s. Ameisensäure) des Glycerins beim Destilliren in Allylalkohol, CO_2 und Wasser:

$$\begin{array}{l} CH_2.O.CHO \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \quad = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} \quad + CO_2 + H_2O.$$

Der Allylalkohol bildet eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, die bei 96° kocht; D_{20} 0,8540. Bei −50° erstarrt er krystallinisch. Er mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme.

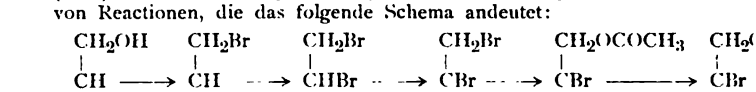
Bei der Oxydation mit Silberoxyd bildet er *Acroleïn* und *Acrylsäure*; mit Chromsäure entsteht nur *Ameisensäure* (keine Essigsäure), mit Kaliumpermanganat *Glycerin* (B. **21**, 3351). Durch nascirenden Wasserstoff wird er schwer angegriffen, wie schon seine Bildung aus Acroleïn zeigt. Man hat ihm jedoch durch Kochen mit Zink und Schwefelsäure (B. **7**, 856), sowie durch Aluminium in Kalilauge (C. 1899 II, 181) zum kleinen Theil in n-Propylalkohol umwandeln können. Chlor wirkt theils oxydirend, theils addirend, es entstehen Acroleïn und das Dichlorhydrin des Glycerins (B. **24**, 2670); beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 150° entsteht neben Ameisensäure und anderen Producten auch Normalpropylalkohol. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren liefert der Allylalkohol Propionaldehyd und Methyläthylacroleïn (B. **20**, R. 699).

Mit Mercurisalzen bildet er schwer lösliche Verbindungen (B. **33**, 2692).

Halogensubstituirte Allylalkohole sind aus α- und β-Dichlorpropylen und β-Dibrompropylen erhalten worden.

α-Chlorallylalkohol	$CH_2{=}CCl.CH_2OH$	Kp. 136^0
β-Chlorallylalkohol	$CHCl{=}CH.CH_2OH$	» 153^0
α-Bromallylalkohol	$CH_2{=}CBrCH_2OH$	» 152^0

Aus dem α-Chlorallylalkohol hat man mit Schwefelsäure den Acetonalkohol (s. d.) dargestellt und aus α-Bromallylalkohol den Propargylalkohol (s. u.). Den α-Bromallylalkohol gewinnt man aus Allylalkohol durch eine Reihe von Reactionen, die das folgende Schema andeutet:



3. β-**Allylalkohol** $CH_2{-}C(OH).CH_3$ ist nur in Form seines Aethers (S. 154) bekannt. **Natrium-β-allylalkoholat** scheint bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton zu entstehen (A. **278**, 116), welches mit trocknem Aether verdünnt ist.

4. **Crotonylalkohol** $CH_3.CH{=}CH.CH_2OH$ aus Crotonaldehyd $CH_3.CH{=}CH.CHO$ erhalten, kocht bei $117{-}120^0$.

Höhere homologe Allylalkohole, secundäre und tertiäre, sind durch Einwirkung von Zinkalkylen auf ungesättigte Aldehyde, beziehungsweise von Zink und Jodallyl auf Aldehyde (B. **27**, 2434) und Ketone (S. 127) erhalten worden (B. **17**, R. 316; A. **185**, 151, 175; **196**, 109; J. pr. Ch. [2] **30**, 399; C. 1901 I, 668, 997, 998); ferner durch Einwirkung von Alkylmagnesiumjodid auf ungesättigte Aldehyde (C. 1901 II, 622).

2,4-**Pentenol** $CH_3.CH{=}CH.CH(OH)CH_3$ Kp. 121^0 aus Crotonaldehyd und Methylmagnesiumjodid CH_3MgJ.

Dimethylallylcarbinol $CH_2{=}CH.CH_2C(CH_3)_2OH$, Kp. 119^0. **Diaethylallylcarbinol,** Kp. 156^0. **Methylpropylallylcarbinol,** Kp. 159^0.

Dimethyl-2,6-hepten-2-ol-6 $(CH_3)_2.C{=}CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)_2(OH)$ Kp.$_{10}$ 79^0 aus Geraniol (C. 1898 II, 11).

Ungesättigte Alkohole $C_nH_{2n-3}.OH$.

Hierher gehören:

Alkohole, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar, und Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare

enthalten. Der am längsten bekannte Alkohol der *Acetylenreihe* ist der Propargylalkohol; verschiedene von *Diolefinen* sich ableitende Alkohole sowohl synthetisch dargestellt als in aetherischen Oelen aufgefunden worden sind.

2. Acetylenalkohole.

Propargylalkohol [*Propinol*-3] $CH{\equiv}C.CH_2OH$. 1872 von Henry (B. **5**, 569; **8**, 389) aus α-Bromallylalkohol (s. o.) mit Kalilauge erhalten, ist eine bewegliche, angenehm riechende, bei 114^0 kochende Flüssigkeit, D_{20} 0,9715. Wie das Acetylen hat er die Eigenschaft, eine explosive Ag-Verbindung zu liefern, woran der Name erinnern soll. $(C_3H_2.OH)_2Cu$ ist ein gelber, $C_3H_2(OH)Ag$ ein weisser Niederschlag.

Homologe Acetylenalkohole entstehen durch Einwirkung der Natriumverbindungen der Alkylacetylene auf Trioxymethylen oder einen anderen Aldehyd (C. 1902 I, 629). Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$R.C{\equiv}CNa + CHO.R' = R.C{\equiv}C.CH(ONa).R'$$

Amylpropiolalkohol $CH_3[CH_2]_4C{\equiv}C.CH_2OH$ Kp.$_{13}$ 98^0.

3. Diolefinalkohole.

Synthetisch sind derartige Alkohole, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare enthalten, durch Einwirkung von Zink und Allyljodid auf Ameisensäureester und Essigsäureester (A. **197**, 70) bereitet worden.

Diallylcarbinol $(CH_2:CH.CH_2)_2.CHOH$ Kp. 151°. **Diallylmethylcarbinol** $(CH_2:CH.CH_2)_2.C(CH_3)OH$ Kp. 158°. **Diallylaethylcarbinol** $(CH_2:CH.CH_2)_2C(C_2H_5)OH$ Kp. 175°. **Diallylpropylcarbinol** $(CH_2:CH.CH_2)_2C(C_3H_7)OH$ Kp. 194° (C. 1901 I, 997).

Theoretisch von grossem Interesse sind Diolefinalkohole, welche sich in Terpene umwandeln lassen. Hierher gehören das Geraniol oder Rhodinol und Linaloole, die in Band II in der olefinischen Terpengruppe oder Terpenogengruppe abgehandelt werden.

Abkömmlinge der Alkohole.

Einfache und gemischte Aether.

Unter Aethern versteht man die *Oxyde der Alkoholradicale*. Vergleicht man die Alkohole mit den basischen Oxydhydraten, so sind die Aether den Metalloxyden vergleichbar. Man kann sie auch als Anhydride der Alkohole betrachten, entstanden durch Austritt von Wasser aus zwei Alkoholmolecülen:

$$\begin{matrix} C_2H_5.OH \\ C_2H_5.OH \end{matrix} - H_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O.$$

Aether mit zwei gleichen Alkoholradicalen heissen einfache Aether, Aether mit zwei verschiedenen Alkoholradicalen gemischte Aether:

$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O$	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O$
Aethyläther oder Diaethyläther	Methyl-aethyl-äther.

Die Metamerie der Aether untereinander beruht auf der Homologie der Alkoholradicale, welche der Sauerstoff zusammenhält (S. 32).

Von diesen Aethern muss man die sog. zusammengesetzten Aether oder die Ester unterscheiden (v. S. 154), welche ein Alkoholradical und ein Säureradical enthalten, wie $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O$ Essigsäure-aethylester und $\begin{matrix} C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ Salpetersäureaethylester. Dieselben besitzen ganz andere Eigenschaften wie die Alkoholäther und werden für die Folge stets als Ester bezeichnet werden.

Von den Bildungsweisen der Aether seien folgende hervorgehoben:

1. Die wichtigste Bildungsweise ist ihre Entstehung bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohole. Dabei ent-

stehen zunächst Alkylschwefelsäuren, die sich beim Erhitzen mit Alkoholen unter Aetherbildung umsetzen, wodurch man es in der Hand hat, einfache und gemischte Aether zu bereiten (Williamson, Chancel):

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5.OH = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O + SO_4H_2$$

Aethylschwefelsäure — Diaethyläther,

$$SO_2\begin{matrix}O.CH_3\\OH\end{matrix} + C_2H_5OH = \begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>O + SO_4H_2$$

Methylschwefelsäure — Methylaethyläther.

Lässt man das Gemenge zweier Alkohole auf Schwefelsäure einwirken, so erhält man gleichzeitig drei Aether, zwei einfache und einen gemischten. Als Nebenproducte entstehen Sulfone und Sulfonsäuren (C. 1897 II, 340; 1899 II, 30).

Ganz in derselben Weise wirken auch andere, mehrbasische Säuren, wie Phosphorsäure, Arsensäure, Borsäure, ferner Salzsäure bei 170° und Sulfosäuren, z. B. Benzolsulfosäure bei 145° (F. Krafft, B. **26**, 2829). Hierbei entsteht und zerfällt Benzolsulfosäureaethylester nach den Gleichungen:

$$C_6H_5SO_3H + C_2H_5OH = C_6H_5SO_3C_2H_5 + H_2O$$
$$C_6H_5SO_3C_2H_5 + C_2H_5OH = C_6H_5SO_3H + (C_2H_5)_2O.$$

2. Einwirkung der Alkylhaloïde auf die Natriumalkoholate in alkoh. Lösung, wobei auch gemischte Aether gebildet werden:

$$C_2H_5.ONa + C_2H_5Cl = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>O + NaCl$$
$$C_2H_5.ONa + C_3H_7Cl = \begin{matrix}C_2H_5\\C_3H_7\end{matrix}\!\!>O + NaCl.$$

Ueber die Geschwindigkeit des Verlaufs dieser Reactionen s. B. **22**, R. 381, 637.

3. Einwirkung der Alkylhaloïde auf Metalloxyde, namentlich auf Silberoxyd:

$$2C_2H_5J + Ag_2O = (C_2H_5)_2O + 2AgJ.$$

Aus diesen Bildungsweisen folgt die Constitution der Aether.

Eigenschaften. Die Aether sind neutrale, flüchtige — daher der Name von αἰθήρ Luft — in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigsten Glieder sind Gase, die nächst höheren Flüssigkeiten, die höchsten, wie Cetyläther, fest. Die Kochpunkte der Aether liegen stets beträchtlich niederer als die der entsprechenden Alkohole (A. **243**, 1).

Umwandlungen. In chemischer Beziehung sind die Aether sehr indifferent, da aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist.

1. Bei der Oxydation geben sie dieselben Producte wie die entsprechenden Alkohole.

2. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, bilden sie Aetherschwefelsäuren.

3. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid zerfallen sie in Alkylchloride:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O + PCl_5 = C_2H_5Cl + CH_3Cl + POCl_3.$$

4. Aehnlich verhalten sie sich beim Erhitzen mit den Haloïdwasserstoffsäuren, namentlich mit HJ-Säure auf 100° (C. 1897 II, 408; 1901 II, 679).

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!O + 2HJ = C_2H_5J + CH_3J + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von HJ in der Kälte zerfallen sie in Alkohol und Jodid, und zwar entsteht bei den gemischten Aethern stets das Jodid des niedrigeren Radicales (B. **9**, 852; **26**, R. 718).

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + HJ = CH_3J + C_2H_5.OH.$$

5. Beim Erhitzen mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure auf 150° werden viele Aether, namentlich die mit secundären und tertiären Alkylen, wie auch mit ungesättigten Alkylen (Allyl), in Alkohole gespalten (B. **10**, 1903).

A. Aether der gesättigten oder Paraffinalkohole.

Methyläther $(CH_3)_2O$ wird durch Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure gewonnen (B. **7**, 699) und bildet ein ätherisch riechendes Gas, das sich gegen −23° zu einer Flüssigkeit verdichtet. Wasser löst 37 Vol., Schwefelsäure gegen 600 Vol. des Gases. Durch Einwirkung von Chlor entstehen aus ihm Chlormethyläther, s-Dichlormethyläther und der nicht unzersetzt kochende Perchlormethyläther. Die beiden ersteren sind als Formaldehydabkömmlinge ebenso wie entsprechende Brom- und Jodverbindungen im Anschluss an den Formaldehyd abgehandelt.

Aethyläther oder „Aether" $(C_2H_5)_2O$ ist weitaus der wichtigste und auch am längsten bekannte Vertreter dieser Körperklasse.

Geschichte. Schon im 16. Jahrhundert kannte man den Aethyläther und seine Bildungsweise aus Alkohol und Schwefelsäure, die Valerius Cordus, ein deutscher Arzt, beschreibt. Bis zu Anfang vorigen Jahrhunderts sah man in ihm einen schwefelhaltigen Körper und nannte ihn deshalb zur Unterscheidung von anderen *ätherartigen* Verbindungen *Schwefeläther*. Den Aetherbildungsprocess, bei dem eine sehr kleine Menge Schwefelsäure eine grosse Menge Alkohol in Aether umzuwandeln vermag, zählte man zu den sog. *katalytischen* Reactionen, und die Aufklärung desselben bezeichnet einen der folgereichsten Fortschritte in der organischen Chemie.

Schon 1842 hatte Gerhardt im Gegensatz zu Liebig aus theoretischen Gründen gefolgert, dass im Aethermolecül nicht gleichviel Kohlenstoffatome, sondern doppelt so viele als im Alkoholmolecül vorhanden sein müssten, ohne seiner Ansicht allgemeine Anerkennung verschaffen zu können. Erst Williamson gelang es 1850, die Gerhardt'sche Auffassung durch eine neue Synthese des *Aethers* und der Aether überhaupt zu beweisen, nämlich durch Umsetzung von Natriumaethylat und Jodaethyl (s. Bildungsweise 2, S. 150). Den Aetherbildungsprocess aus Alkohol und Schwefelsäure erklärte Williamson nunmehr durch andauernde Zersetzung und Neubildung von Aethylschwefelsäure, vermittelt durch den mit ihr bei 140° in Berührung gebrachten Alkohol (A. **77**, 37; **81**, 73).

Chancel, dem Williamson mit der Veröffentlichung zuvorkam, hatte, unabhängig von Williamson, den Aether durch Erhitzen eines Gemisches von aethylschwefelsaurem Kalium und Kaliumaethylat bereitet:

$$SO_4\begin{cases}C_2H_5\\K\end{cases} + O\begin{cases}C_2H_5\\K\end{cases} = SO_4\begin{cases}K\\K\end{cases} + O\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}.$$

Den Einwand, dass der Aether seines niedrigen Kochpunkts halber nicht die doppelte Anzahl Kohlenstoffatome im Molecül enthalten könnte, beseitigte Chancel durch den Hinweis auf den Kochpunkt des Essigsäureaethylesters (Compt. rend. par Laurent et Gerhardt (1850) **6**, 369).

Aethylalkohol . .	C_2H_5OH . .	Kp. 78°.
Aether	$(C_2H_5)_2O$ . .	» 35°.
Essigsäure	CH_3CO_2H . .	» 118°.
Essigsäureaethylester	$CH_3CO_2C_2H_5$	» 77°.

Damit war gezeigt, dass Aethylalkohol und Aether Substanzen sind, die dem Typus Wasser (S. 23) zugehören, d. h. die aufgefasst werden können als Wasser, in dem ein beziehungsweise zwei Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzt sind:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}O \qquad \begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}O \qquad \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O.$$

Darstellung. Der Aethyläther wird 1. aus Aethylalkohol mit Schwefelsäure bei 140° in einem continuirlichen Verfahren dargestellt. 2. Aus Benzolsulfosäure und Alkohol bei 135—145° (B. **26**, 2829).

Das zweite Verfahren besitzt den Vorzug, dass der Aethylaether nicht mit SO_2 verunreinigt ist, von dem man den nach dem ersten Verfahren dargestellten rohen Aether durch Waschen mit Sodalösung befreien muss. Um den Aether wasserfrei zu erhalten, destillirt man ihn über Aetzkalk und trocknet schliesslich mit Natriumdraht (s. Acetessigester), bis keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet.

Prüfung auf Wasser und Alkohol. Ein Wassergehalt des Aethers kann durch Schütteln mit dem gleichen Volum CS_2 erkannt werden, indem alsdann eine Trübung auftritt. Auf Alkohol prüft man ihn durch Schütteln mit etwas Anilinviolett, wobei alkoholfreier Aether sich nicht färbt.

Eigenschaften. Der Aethyläther ist eine bewegliche Flüssigkeit, von charakteristischem Geruch, D_0 0,736. Er kocht bei 35° und schmilzt bei —113° (B. **33**, 638). Löst sich *in* 10 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol. Fast alle in Wasser unlöslichen Kohlenstoffverbindungen, wie die Kohlenwasserstoffe, Fette und Harze sind in ihm löslich. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Mit Luft bilden seine Dämpfe ein explosives Gemenge. Seine Dämpfe bewirken beim Einathmen Bewusstlosigkeit, eine Eigenschaft, die Charles Jackson in Boston 1842 entdeckte[1]); er wird daher seit 1846 nach Mortons Vorgang zum Hervorrufen der Narkose bei chirurgischen Operationen verwendet. Ein Gemenge von 3 Theil. Alkohol mit 1 Th. Aether bilden die *Hoffmann'schen*

[1]) Der Aether gegen den Schmerz, von Binz in Bonn, 1896.

Tropfen (so genannt nach dem 1742 gestorbenen Halleschen Kliniker), den *Spiritus aethereus*.

Mit Brom bildet der Aether eigenthümliche, krystallinische Additionsproducte, die dem sog. Bromhydrat vergleichbar sind; ebenso mit Wasser und verschiedenen Metallsalzen. Aether verbindet sich mit Ferrocyanwasserstoffsäure, was v. Baeyer und Villiger auf die Vierwerthigkeit des Sauerstoffs im Aether zurückführen (B. **34**, 2688).

Umwandlungen. Ueber die Einwirkung der Luft auf Aether siehe Vinylalkohol (S. 146). Bei der langsamen Verbrennung von Aether entsteht Diformalperoxydhydrat. Bei Gegenwart von Sauerstoff entsteht besonders aus feuchtem Aether Wasserstoffsuperoxyd (B. **29**, R. 840). Ozon verwandelt den Aether in ein explosives Hyperoxyd. Beim Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure auf 180° bildet er Aethylalkohol. Durch Einwirkung von Chlor auf gekühlten Aether entstehen (A. **279**, 301):

Monochloräther	$CH_3.CHCl.O.C_2H_5$	Kp. 98°
1, 2-Dichloräther	$CH_2Cl.CHCl.O.C_2H_5$	» 145°
Trichloräther	$CHCl_2.CHCl.O.C_2H_5$	» 102° (100 mm)
Perchloräther	$(C_2Cl_5)_2O$	F. 68°, zerfällt bei

der Destillation in C_2Cl_6 und Trichloressigsäurechlorid $C_2Cl_3O.Cl$.

2-Cl-, -Br-, -J-Aethyläther sind die Aether der Glycol-Cl-, -Br, -J-hydrine, z. B. $CH_2Cl.CH_2OC_2H_5$.

s-**Dichloräther** $CH_3CHCl.O.CHCl.CH_3$, Kochp. 116°, entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf Aldehyd.

s-**Dijodaether** $(J.CH_2.CH_2)_2O$. siehe Glycolhalogenester.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelz- und Kochpunkte von einigen bekannteren einfachen und gemischten Aethern:

Aethylmethyläther	Kp. 11°;	*n-Propylmethyläther*	Kp. 37°;
n-Propyläther	» 86°;	*Isopropyläther*	» 61°;
Isoamyläther	» 176°;	*Cetyläther* $(C_{16}H_{33})_2O$	F. 55°, » 300°.

B. Aether ungesättigter Alkohole. Bei den ungesättigten Alkoholen (S. 146) wurde auseinandergesetzt, dass diejenigen Alkohole, bei denen das Hydroxyl an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom steht, sich leicht in Aldehyde beziehungsweise Ketone umwandeln und nur in Form von Verbindungen, vor allem der *Aether* bekannt geworden sind, so:

1. **Vinyläther** $(CH_2{=}CH)_2O$, Kp. 39°, entsteht aus Vinylsulfid (S. 169) und Ag_2O. 2. **Perchlorvinyläther, Chloroxäthose** $(CCl_2{=}CCl)_2O$ entsteht aus Perchloraethyläther (s. o.) und K_2S. 3. **Vinylaethyläther,** Kp. 35,5°, wird aus Jodaethyläther mit Natriumaethylat erhalten und aus Acetal mit P_2O_5 und Chinolin (B. **31**, 1021). 4. **Isopropenylaethyläther** $CH_3C(OC_2H_5){=}CH_2$, Kp. 62—63°, aus Propylenbromid und alkoholischem Kali, sowie aus der Aethoxycrotonsäure (B. **29**, 1005).

Auch vom Allyl- und Propargylalkohol sind die Aether bekannt: **Allyläther** $(CH_2{=}CH.CH_2)_2O$, Kp. 85°; **Propargylaethyläther** $CH{\equiv}C.CH_2.O.CH_2CH_3$, Kp. 80°, s. Propiolsäureaethylester.

Alkylhydro- und Dialkylperoxyde.

In demselben Verhältnisse wie die einwerthigen Alkohole und ihre Aether zu dem Wasser stehen die Alkylhydroperoxyde und Dialkylperoxyde zu dem Wasserstoffsuperoxyd oder Hydroperoxyd.

HO	C_2H_5O	C_2H_5O
HO	H.O	C_2H_5O
Hydroperoxyd	Aethylhydroperoxyd	Diaethylperoxyd

Da das Wasserstoffsuperoxyd eine Säure ist, so kann man die Alkylhydroperoxyde als seine sauren, die Dialkylperoxyde als seine neutralen Alkylester auffassen. Genauer untersucht sind nur das Aethylhydroperoxyd und das Diaethylperoxyd, die beide entstehen, wenn man Diaethylsulfat mit einer 12procentigen Hydroperoxydlösung versetzt und allmählich Kalilauge unter stetem Schütteln hinzufügt. Bei einem Ueberschuss von Hydroperoxyd entsteht besonders das Aethylhydroperoxyd (v. Baeyer und Villiger B. 34, 738).

Aethylhydroperoxyd $C_2H_5O.OH$ ist eine farblose Flüssigkeit, die sich unter vermindertem Druck unzersetzt destilliren lässt und bei 100 mm zwischen 26—47° übergeht. Es ist mischbar mit Wasser, Alkohol und Aether, aus der wässrigen Lösung ausfällbar durch Ammoniumsulfat und Kaliumcarbonat. Der Geruch erinnert zu gleicher Zeit an Chlorkalk und Acetaldehyd. Ein Tropfen der concentrirten Lösung auf die Haut gebracht, bewirkt eine schwache Entzündung. Wird ein Tropfen überhitzt, so detonirt er. Bringt man zu einem Tropfen etwas moleculares Silber, so findet eine heftige Explosion statt. Mit Carbonsäureanhydriden entstehen acylirte Abkömmlinge des Hydroperoxyd. Tertiäre Basen oxydirt es zu Aminoxyden.

Baryumsalz $(C_2H_5.OO)_2Ba + 2H_2O$. blätterige Krystallmasse, entsteht beim Lösen von Barythydrat in wässrigem Aethylhydroperoxyd.

Diaethylperoxyd $CH_3CH_2.O.O.CH_2CH_3$ Kp. 65°, D_4^{18} 0,8273 ist wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Bei Annäherung eines auf 250° erhitzten Thermometers verbrennt es schnell, aber ohne Geräusch. Nähert man in einer CO_2-Atmosphäre der Flüssigkeit einen heissen Kupferdraht, so verschwindet sie nach Entfernung des Drahtes sehr schnell, ohne Lichtentwicklung und ohne in's Kochen zu gerathen: Die merkwürdige Erscheinung einer langsamen Explosion darbietend. Als Verbrennungsproducte treten dabei Formaldehyd und CO auf, ferner entsteht Aethan.

Ester der Mineralsäuren.

Die zusammengesetzten Aether oder Ester (S. 149) entsprechen den Salzen, wenn man die Alkohole mit den Metallhydroxyden vergleicht. Wie Salze (s. Anorg. Ch.) durch Vereinigung der Metallhydroxyde mit den Säuren entstehen, so die Ester durch Vereinigung der Alkohole mit den Säuren. Bei beiden Reactionen tritt Wasser als Nebenproduct auf:

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$
$$C_2H_5OH + HCl = C_2H_5Cl + H_2O.$$

Den Haloïdsalzen entsprechen die Halogenwasserstoffsäureester, die auch als Monohalogen-Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (S. 112) aufzufassen sind. Den Sauerstoffsalzen entsprechen

die Ester der anderen Säuren, die man daher als Derivate der Alkohole auffassen kann, in denen der *Alkoholwasserstoff* durch Säureradicale ersetzt oder als Derivate der Säuren, deren durch Metalle vertretbarer Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Unter die letztere Definition der Ester fallen auch die Ester der Halogenwasserstoffsäuren. Die verschiedene Auffassung der Ester als Abkömmlinge der Säuren einer- und als Abkömmlinge der Alkohole andrerseits kommt auch in der verschiedenen Benennungsweise der Ester zum Ausdruck:

$C_2H_5.O.NO_2$ Aethylnitrat oder $NO_2.O.C_2H_5$ Salpetersäure-aethylester.

In den mehrbasischen Säuren können alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt werden, dann entstehen die neutralen Ester. Sind nicht alle Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt, so entstehen saure Ester, die noch den Charakter von Säuren haben, also Salze bilden und daher Estersäuren genannt werden und den sauren Salzen entsprechen:

$SO_2\langle^{OK}_{OK}$ neutrales Kaliumsulfat — $SO_2\langle^{OK}_{OH}$ saures Kaliumsulfat.

$SO_2\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ Schwefelsäure-aethylester — $SO_2\langle^{O.C_2H_5}_{OH}$ Aethylschwefelsäure.

Zweibasische Säuren bilden zwei Reihen von Salzen und von Estern; dreibasische Säuren bilden drei Reihen von Salzen und von Estern.

Von den mehrbasischen Alkoholen leiten sich ausser den neutralen basische Ester ab, die den basischen Salzen entsprechen, bei denen sich also nicht alle alkoholischen Hydroxylgruppen an der Esterbildung betheiligt haben.

Bildungsweisen der Ester. 1. Die Ester können durch directe Vereinigung von Alkoholen und Säuren, wobei zugleich Wasser gebildet wird, entstehen:

$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.O.NO_2 + H_2O.$$

Die Umsetzung findet jedoch nur allmählich, mit der Zeit fortschreitend statt; sie wird durch Erwärmen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Neben dem Ester finden sich stets Alkohol und freie Säure, die nicht weiter auf einander reagiren. Wenn man aber dem Reactionsgemenge den Ester entzieht (so durch Destillation), so kann eine fast vollständige Reaction erzielt werden.

Die mehrbasischen Säuren geben bei der Einwirkung auf Alkohole meist nur die primären Ester: die Ester- oder Aethersäuren.

Zwei weitere allgemeine Bildungsweisen der Ester zeigen, wie berechtigt es ist, sie entweder als Abkömmlinge von Alkoholen

oder als solche von Säuren aufzufassen: Man lässt entweder 2. auf die Alkali- oder Silbersalze der Säuren Alkylhaloïde einwirken:

$$NO_2.O.Ag + C_2H_5J = NO_2.O.C_2H_5 + AgJ$$

oder 3. bringt die Alkohole oder die Metallalkoholate mit Säurechloriden zusammen:

$$2C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + 2HCl$$

$$3C_2H_5.OH + BCl_3 = B(O.C_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Eigenschaften. Die neutralen Ester sind in Wasser schwer löslich oder unlöslich und fast alle flüchtig, die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein bequemes Mittel, um die Moleculargrösse und somit auch die Basicität der Säuren festzustellen. Die Estersäuren sind nicht flüchtig, in Wasser löslich und bilden mit den Basen Salze.

Durch Erhitzen mit Wasser zerfallen alle Ester, besonders leicht die Estersäuren, in Alkohole und Säuren (S. 124). Noch leichter werden die Ester durch Erwärmen mit Kali- oder Natronhydrat in wässeriger oder alkoholischer Lösung zerlegt, eine Operation, die Verseifung genannt wird, weil die Seifen, d. h. die Kalium- und Natriumsalze höherer Fettsäuren (s. diese) durch diese Reaction aus den Fetten, den Glycerinestern dieser höheren Fettsäuren, entstehen:

$$NO_2.OC_2H_5 + KOH = C_2H_5OH + NO_2.OK.$$

A. I. Alkylester der Halogenwasserstoffsäuren, Haloïdester der gesättigten Alkohole, Halogenalkyle.

Bei den Halogensubstitutionsproducten der Paraffine und der ungesättigten acyclischen Kohlenwasserstoffe wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Monohalogensubstitutionsproducte oder Alkylhaloïde meist von den Alkoholen ausgehend gewonnen werden. Diesen genetischen Beziehungen zu den Alkoholen trägt die Auffassung der Alkylhaloïde als Ester der Halogenwasserstoffsäuren Rechnung. Als Haloïdester der Alkohole treten sie den Alkylestern der anorganischen Sauerstoffsäuren zur Seite.

Die Auffassung der Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ als halogensubstituirte Paraffine wird durch die Namen Monochlormethan, Monochloraethan u. s. w. zum Ausdruck gebracht, während die Namen Methylchlorid, Aethylchlorid u. s. w., die man für die Monohalogen-Substitutionsproducte von Methan und Aethan bevorzugt, diese Substanzen als Halogenwasserstoffsäureester der Alkohole, also als den Metallhalogeniden entsprechende Verbindungen kennzeichnen.

Bildungsweise der Halogenalkyle. 1. *Aus Paraffinen durch Substitution.* Die Bedingungen, unter denen die Wasserstoffatome der Paraffine

unmittelbar durch Halogenatome substituirt werden, sind bereits bei den allgemeinen Bildungsweisen der Halogensubstitutionsproducte abgehandelt worden. Zur Darstellungsmethode der Halogenalkyle ist die Substitutionsreaction nicht geeignet, da stets Gemische von Verbindungen und bei den höheren Gliedern der Reihe Isomere entstehen, indem das Chlor sowohl an Stelle von Wasserstoffatomen tritt, die an endständige als die an mittelständige Kohlenstoffatome gebunden sind. Aus norm. Pentan $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ entstehen: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl$ und $CH_3CH_2CH_2CHClCH_3$ nebeneinander. Derartige Gemische sind ungemein schwer zu trennen.

2. *Aus Olefinen durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren.* Bemerkenswerth ist hierbei, dass die Anlagerung des Halogenwasserstoffs - - besonders leicht addirt sich Jodwasserstoff — so erfolgt, dass das Halogen sich mit dem der vorher doppelt gebundenen Kohlenstoffatome vereinigt, an dem weniger Wasserstoff steht (S. 101), z. B.:

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{HJ} CH_3CHJ.CH_3$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 \xrightarrow{HJ} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CJ.CH_3.$$

3. *Aus Alkoholen* a) *durch Halogenwasserstoffsäuren.* Die Reaction geht nicht leicht zu Ende, wenn nicht der Halogenwasserstoff in grossem Ueberschuss zur Anwendung kommt oder das neben dem Halogenalkyl auftretende Wasser gebunden wird. Bei Methyl- und Aethylalkohol ist deshalb ein Zusatz von Chlorzink oder Schwefelsäure vortheilhaft (s. Monochlormethan S. 160).

Bei den höheren Alkoholen ist dieser Zusatz insofern von Nachtheil, als dann zunächst Olefine entstehen, an die sich der Halogenwasserstoff häufig so anlagert, dass statt des gewünschten Halogenalkyls sein Isomeres auftritt (S. 97). Dabei ist zu beachten, dass durch überschüssige Jodwasserstoffsäure die Jodide häufig reducirt werden. Man kann daher auch aus mehrsäurigen Alkoholen Jodalkyle bereiten (vgl. Isopropyljodid S. 161):

$$\begin{aligned}
C_2H_4(OH)_2 + 3HJ &= C_2H_5J + J_2 + 2H_2O \\
C_3H_5(OH)_3 + 5HJ &= C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O \\
C_4H_6(OH)_4 + 7HJ &= C_4H_9J + 3J_2 + 4H_2O \\
C_6H_8(OH)_6 + 11HJ &= C_6H_{13}J + 5J_2 + 6H_2O
\end{aligned}$$

b) *Durch Halogenphosphorverbindungen.* Setzt man einen Alkohol mit einer Trihalogenphosphorverbindung um, z. B. Aethylalkohol mit PCl_3, PBr_3, PJ_3, so sind zwei Fälle möglich, entweder es entsteht Halogenwasserstoff und Aethylphosphorigsäureäther oder Halogenaethyl und phosphorige Säure. Bei Anwendung von PBr_3 und PJ_3 findet die letztere Reaction statt, und sie wird fast ausschliesslich zur Herstellung der Alkylbromide und Alkyljodide verwendet (siehe Aethylbromid und Aethyljodid):

$$\begin{aligned}
PBr_3 + 3C_2H_5OH &= 3C_2H_5Br + PO_3H_3 \\
PJ_3 + 3C_2H_5OH &= 3C_2H_5J + PO_3H_3
\end{aligned}$$

(Analog wirkt auch BJ_3 auf Aethylalkohol, B. **24**, R. 387). Die Bildung von Phosphorigsäureester tritt bei Anwendung von PBr_3

und PJ_3 ganz in den Hintergrund. Dagegen liefert PCl_3 mit Alkoholen fast nur Phosphorigsäureestersäuren und Salzsäure nach der Gleichung:

$$PCl_3 + 3C_2H_5OH = P(OC_2H_5)_3 + 3HCl.$$

Leicht erfolgt die Bildung der Chloride, wenn man PCl_5 statt PCl_3 anwendet:

$$PCl_5 + C_2H_5OH = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3.$$

4. *Aus Halogenalkylen oder Alkylschwefelsäuren und Halogenmetallen.* a) Bromide und Jodide können durch Erhitzen mit $HgCl_2$ in Chloride übergeführt werden:

$$2C_3H_7J + HgCl_2 = 2C_3H_7Cl + HgJ_2.$$

b) Chloride gehen durch Erhitzen mit $AlBr_3$ oder AlJ_3 oder CaJ_2 in Bromide beziehungsweise Jodide über (B. **14**, 1709; **16**, 392; **19**, R. 166):

$$3C_2H_5Cl + AlBr_3 = 3C_2H_5Br + AlCl_3.$$

c) Jodmethyl und Jodaethyl liefern mit AgFl die gasförmigen Verbindungen Fluormethyl CH_3Fl und Fluoraethyl C_2H_5Fl, die einen angenehm ätherischen Geruch besitzen und Glas nicht angreifen (B. **22**, R. 267). d) Aethylschwefelsäure und Bromkalium destillirt liefern Bromaethyl.

Isomerie. Isomere leiten sich erst vom Propan ab (S. 34). Die Isomerie beruht auf der verschiedenen Stellung der Halogenatome an derselben Kohlenstoffkette und vom Butan an auch auf der verschiedenen Bindungsweise der das Kohlenstoffskelett bildenden Kohlenstoffatome (s. die Tab. S. 159).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Halogenalkyle sind angenehm ätherisch, süsslich riechende Substanzen, die sich in Wasser kaum, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei gewöhnlicher Temperatur sind Gase: Chlormethyl, Chloraethyl und Brommethyl. Die Chloride kochen 28—20° niedriger als die Bromide und diese 34—28° niedriger als die entsprechenden Jodide (S. 159). Mit wachsendem Moleculargewicht vermindern sich die Unterschiede. Wie bei den Paraffinen, so kochen bei den Halogenalkylen von den Isomeren die normalen am höchsten; je verzweigter die Kohlenstoffkette, um so niedriger liegt der Kochpunkt

Als Halogenwasserstoffsäureester der Alkohole sind die Halogenalkyle den Halogenmetallen vergleichbar, allein die Halogenatome setzen sich weniger leicht um, z. B. mit Silbernitrat. Am reactionsfähigsten sind die Jodide. Immerhin sind die Halogenalkyle vortrefflich geeignet, um Metalle zu ersetzen und die vorher mit Metallen verbundenen Atome mit Alkoholradicalen in Verbindung zu bringen. Besonders bemerkenswerth ist die Umsetzung mit Cyanalkalien (s. Nitrile) und den Natriumverbindungen des Acetessigesters (s. d.) und des Malonsäureesters

(s. d.), beides synthetische Reactionen (S. 91) von grosser Bedeutung. Bei den Kernsynthesen der Paraffine spielen die Halogenalkyle, wie wir gesehen haben, eine wichtige Rolle (s. Aethan S. 88). Sie vermitteln ferner den Uebergang von den Paraffinen und den Olefinen zu den Alkoholen (s. d.), in welche sie sich z. B. beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd verwandeln.

Methoden zur Umwandlung der Alkohole in Aether, in geschwefelte Alkohole (Mercaptane), geschwefelte Aether (Alkylsulfide) und in zusammengesetzte Mineralsäureäther oder Ester beruhen auf der Reactionsfähigkeit der Halogenatome in den Halogenalkylen. Ebenso Methoden zur Gewinnung von Metallalkylen.

Von den vielen anderen Reactionen der Halogenalkyle möge hier nur noch ihre Verbindungsfähigkeit mit Ammoniak und Ammoniakbasen erwähnt werden. Man ist auf diesem Wege zu den primären, secundären und tertiären Aminen und den Tetraalkylammoniumhaloïden gekommen.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Kochpunkte einiger Halogenalkyle bei gewöhnlichem Druck.

Name und Formel des Radicals		Chlorid	Bromid	Jodid
Methyl-	CH_3-	−24°	+4,5°	43°
Aethyl-	CH_3CH_2-	+12,5°	38°	72°
norm. Propyl-	$CH_3CH_2CH_2-$	44°	71°	102°
Isopropyl-	$(CH_3)_2CH-$	36,5°	59,5°	89,5°
norm. Butyl-	$CH_3CH_2CH_2CH_2-$	77,5°	100,4°	129,6°
Isobutyl-	$(CH_3)_2CHCH_2-$	68,5°	92°	120°
sec. Butyl-	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH-$	—	—	120°
tert. Butyl-	$(CH_3)_3C-$	51,5°	72°	103,3°
norm. Amyl-	$CH_3[CH_2]_3CH_2-$	106°	129°	155°
Isoamyl-	$(CH_3)_2CH.CH_2CH_2-$	100°	120°	148°
Diaethylmethyl-	$(C_2H_5)_2CH-$	—	—	145°
Methyl-norm.-propylmethyl-	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3CH_2CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH-$	104°	113°	144°
Methyl-isopropylmethyl- .	$\begin{matrix}CH_3\\(CH_3)_2CH\end{matrix}\!\!>\!CH-$	91°	115°	138°
Dimethylaethylmethyl- . .	$\begin{matrix}(CH_3)_2\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C-$	86°	100°	127°
norm. Hexyl-	$CH_3[CH_2]_4CH_2-$	133°	155°	179°
norm. Heptyl-	$CH_3[CH_2]_5CH_2-$	159°	178°	203°
norm. Octyl-	$CH_3[CH_2]_6CH_2-$	180°	199°	225°

Monochlormethan, Methylchlorid, Chlormethyl, CH_3Cl, F. -103^0 (B. **33**, 638) aus Methan oder Methylalkohol, ist ein süsslich riechendes Gas. Wasser löst davon 4 Vol., Alkohol 35 Vol.

Man gewinnt es durch Erhitzen eines Gemenges von 1 Th. Methylalkohol (Holzgeist), 2 Th. Chlornatrium und 3 Th. Schwefelsäure; oder besser durch Einleiten von HCl in kochenden Methylalkohol bei Gegenwart von $ZnCl_2$ ($^1/_2$ Th.). Das Gas wird durch Kalilauge gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. Das käufliche, im comprimirten Zustande in den Handel kommende Chlormethyl, welches früher zur Darstellung von Anilinfarben diente und zur Erzeugung von Kälte Anwendung findet, wird durch Erhitzen von Trimethylaminchlorhydrat $N(CH_3)_3HCl$ bereitet.

Monochloraethan, Aethylchlorid, Chloraethyl C_2H_5Cl, ist eine ätherische Flüssigkeit, die bei 12,5° kocht; D_0 0,921. In Wasser nur wenig löslich, mischbar mit Alkohol. Das Aethylchlorid wird aus Aethylalkohol bereitet wie das Methylchlorid aus Methylalkohol. Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise aus „Aethylwasserstoff" oder „Dimethyl" durch Einwirkung von Chlor (s. Aethan S. 88). Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° (im zugeschmolzenen Rohr), schneller mit Kalilauge, gibt es Aethylalkohol. Chlor bildet im zerstreuten Tageslicht Aethylidenchlorid $CH_3.CHCl_2$ und weitere Substitutionsproducte, von denen C_2HCl_5 früher als *Aether anaestheticus* Anwendung fand. Bei Gegenwart von Eisen wird das Aethylchlorid durch Chlor in Aethylenchlorid umgewandelt.

Die Kochpunkte der beiden Propylchloride, von drei Butylchloriden, sechs Amylchloriden, dem norm. Hexyl-, Heptyl- und Octylchlorid sind in der obigen Zusammenstellung mitgetheilt. Das Myricylchlorid $CH_3[CH_2]_{28}CH_2Cl$ schmilzt bei 64°.

Methylbromid, *Monobrommethan*, CH_3Br, D_0 1,73.

Aethylbromid C_2H_5Br kocht bei 38°, F. -116^0 (B. **33**, 638); D_{13} 1,47.

Zur Darstellung lässt man z. B. unter Kühlung und Umschütteln Brom (6 Th.) in ein Gemisch rothem Phosphor (1 Th.) und 95procentigem Alkohol (6 Th.) fliessen. Nach einigen Stunden ist die Reaction beendigt. Man destillirt das Bromaethyl ab, wäscht es erst mit etwas Sodalösung, dann mit Wasser und rectificirt das vorher mit $CaCl_2$ getrocknete Präparat.

Das Bromaethyl ist als *Aether bromatus* officinell und wird aus Aethylschwefelsäure (S. 150) und Bromkalium bereitet. Es wird als Narcoticum verwendet.

Propylbromid C_3H_7Br, aus normalem Propylalkohol, kocht bei 71°, D_{20} 1,352. **Isopropylbromid** C_3H_7Br, aus Isopropylalkohol, kocht bei 59,5°, D_{20} 1,3097. Man gewinnt es am besten durch Einwirkung von Brom auf Isopropyljodid (B. **15**, 1904).

Beim Kochen mit Aluminiumbromid oder beim Erhitzen von 250° geht das Normalpropylbromid in Isopropylbromid über (aber nicht vollständig,

B. **16**, 391). Man kann annehmen, dass das Normalpropylbromid $CH_3.CH_2.CH_2Br$ sich zuerst in Propylen $CH_3.CH:CH_2$ und HBr spaltet (S. 100, 101), welches dann nach der allgemeinen Additionsregel (S. 101) mit dem Propylen Isopropylbromid $CH_3.CHBr.CH_3$ bildet. In ähnlicher Weise geht das Isobutylbromid $(CH_3)_2CH.CH_2Br$ bei 240° in Tertiärbutylbromid $(CH_3)_2CBr.CH_3$ über. Derart erklären sich auch die Umlagerungen beim Erhitzen der Alkohole mit den Halogenwasserstoffen.

Die Kochpunkte einiger höherer Homologen enthält die obige Zusammenstellung. Das Cetylbromid $CH_3[CH_2]_{14}CH_2Br$ schmilzt bei 15°.

Die Jodide färben sich leicht an der Luft durch Ausscheidung von Jod. Die den secundären und tertiären Alkoholen entsprechenden Jodide zerfallen beim Erhitzen leicht in Alkylene C_nH_{2n} und HJ. Ueber die specif. Vol. der Alkyljodide s. A. **243**, 30.

Methyljodid CH_3J, Kp. 43°, D_0 2,19 ist eine schwere, süsslich riechende Flüssigkeit.

Mit Wasser bildet es in der Kälte ein krystallinisches Hydrat $2CH_3J+H_2O$, mit Aethylalkohol eine unzersetzt bei 40° kochende Verbindung $3CH_3J+CH_3OH$ (C. 1901 II, 179).

Aethyljodid C_2H_5J, Kp 72°, F. −113°, D_0 1,975, 1815 von Gay Lussac entdeckt, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, wird ähnlich wie Bromaethyl dargestellt.

Propyljodid C_3H_7J, aus Propylalkohol; D_{20} 1,7427.

Isopropyljodid C_3H_7J, entsteht aus Isopropylalkohol, Propylenglycol $C_3H_6(OH)_2$ oder aus Propylen und wird am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von Glycerin, gelbem Phosphor und Jod erhalten (A. **138**, 364):

$$C_3H_5(OH)_3 + 5HJ = C_3H_7J + 2J_2 + 3H_2O.$$

Es bildet sich hierbei zuerst Allyljodid $CH_2{=}CH.CH_2J$ (s. u.), welches weiter in Propylen $CH_2{=}CH.CH_3$ und Isopropyljodid übergeführt wird. Das Isopropyljodid kocht bei 89,5°; D_{20} 1,7033.

Die Kochpunkte einiger höherer Alkyljodide enthält die obige Zusammenstellung. Das Cetyljodid $CH_3[CH_2]_{14}CH_2J$ schmilzt bei 22°, das Myricyljodid $CH_3[CH_2]_{28}CH_2J$ bei 70°.

II. Halogenwasserstoffsäureester ungesättigter Alkohole.

Hier sollen nur die Halogenwasserstoffsäureester von dem wichtigsten Olefinalkohol und dem wichtigsten Acetylenalkohol zusammengestellt werden, die **Allylhaloïde** und die **Propargylhaloïde.** Die Allylhaloïde stellt man aus dem Allylalkohol auf dieselbe Weise dar, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem Aethylalkohol. Die Allylhaloïde sind isomer mit den β-Halogen- und α-Halogenpropylenen (S. 107), vor denen sie sich durch ihre grössere Befähigung zu Doppelzersetzungen auszeichnen.

	Formel	Kochp.	D.
Allylfluorid (B. **24**, R. 40) . .	$CH_2{=}CH.CH_2Fl$	−10°	−−
Allylchlorid	$CH_2{=}CH.CH_2Cl$	46°	0,9379 (20°)
Allylbromid	$CH_2{=}CH.CH_2Br$	71°	1,4610 (0°)
Allyljodid	$CH_2{=}CH.CH_2J$	101°	1,7890 (16°)

Die Allylhalogenide sind lauchartig riechende Flüssigkeiten. Allylchlorid liefert mit HCl auf 100° erhitzt Propylenchlorid $CH_3.CHCl.CH_2Cl$. Allylbromid liefert mit HBr auf 100° erhitzt Trimethylenbromid $CH_2Br.CH_2.CH_2Br$. Durch Addition von Halogenen entstehen die Trihalogenwasserstoffsäureester des Glycerins.

Jodallyl. Am häufigsten wird das aus Glycerin durch Einwirkung von HJ oder J und P leicht darstellbare Jodallyl verwendet. Man kann annehmen, dass zuerst aus Glycerin das Trijodhydrin $CH_2J.CHJ.CH_2J$ entsteht, welches in Jod und Allyljodid zerfällt. (Darstellung: A. **185**, 191; **226**, 206).

Bei überschüssigem HJ oder PJ_3 wird das Allyljodid in Isopropyljodid (s. o.) verwandelt.

Bei andauerndem Schütteln von Allyljodid in alkoholischer Lösung mit Hg bilden sich farblose Blättchen von $C_3H_5.Hg.J$, woraus mit Jod reines Allyljodid entsteht:

$$C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2.$$

Mit alkoholischer Kalilauge liefert das Allyljodid: Allylaethyläther; mit Schwefelkalium: Allylsulfid (S. 169); mit Rhodankalium: Allylrhodanat, das leicht in Allylsenföl (s. d.) übergeht. Ferner hat das Allyljodid zur Synthese ungesättigter Alkohole Verwendung gefunden.

Name	Formel	Kochp.	D.
Propargylchlorid (B. **8**, 398) .	$CH{\equiv}C.CH_2Cl$	65°	1,0454 (5°)
Propargylbromid (B. **7**, 761) .	$CH{\equiv}C.CH_2Br$	89°	1,5200 (20°)
Propargyljodid (B. **17**, 1132) .	$CH{\equiv}C.CH_2J$	115°	2,0177 (0°)

Das Propargylchlorid entsteht aus Propargylalkohol mit Phosphortrichlorid.

B. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben aus Alkoholen und Salpetersäure dar, wobei man die salpetrige Säure, die immer in Folge von Oxydations-Nebenreactionen auftritt, durch Zusatz von Harnstoff zerstört:

$$CO(NH_2)_2 + 2NO_2H = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O.$$

Die salpetrige Säure leitet nämlich, wenn sie in grösseren Mengen auftritt, eine Zersetzung der Salpetersäureester ein, die alsdann mit explosionsartiger Heftigkeit verläuft.

Salpetersäure-methylester, *Methylnitrat* $CH_3O.NO_2$, kocht bei 60°; D_{20} 1,182. Beim Erhitzen auf 150° oder durch Schlag explodirt Methylnitrat sehr heftig.

Salpetersäureaethylester, *Aethylnitrat* $C_2H_5.O.NO_2$, Kp. 86°, bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom D_{15} 1,112. Er ist in Wasser fast unlöslich und brennt mit weissem Licht; bei plötzlichem starkem Erhitzen kann Explosion eintreten. Beim Erwärmen mit Ammoniak erhält man das salpetersaure Salz des Aethylamins. Mit Zinn und Salzsäure entsteht Hydroxylamin.

Der **Propylester** $C_3H_7.ONO_2$ (B. **14**, 421) kocht bei 110°, der **Isopropylester** bei 101—102°, der **Isobutylester** bei 123°.

C. Ester der salpetrigen Säure.

Die Ester der salpetrigen Säure sind mit den Nitroparaffinen isomer. In beiden findet sich die Gruppe NO_2; aber während in den Nitrokörpern der Stickstoff an Kohlenstoff gebunden ist, wird die Bindung in den Estern durch Sauerstoff vermittelt:

$C_2H_5.NO_2$	$C_2H_5.O.NO$
Nitroaethan	Salpetrigsäure-aethylester.

Entsprechend ihrer verschiedenen Structur zerfallen die Salpetrigsäureester durch Einwirkung der Alkalien in Alkohole und salpetrige Säure, während die Nitrokörper eine derartige Zersetzung nicht erleiden. Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) werden nur die Nitrokörper in Amine verwandelt, während die Ester verseift werden.

Die Ester der salpetrigen Säure entstehen 1. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Alkohole schon in verdünnter wässriger Lösung (B. **34**, 755), 2. neben den weit höher kochenden Nitroparaffinen bei der Einwirkung der Jodalkyle auf Silbernitrit (B. **25**, R. 571).

Salpetrigsäure-methylester, *Methylnitrit* $CH_3.O.NO$, kocht bei -12^0.

Salpetrigsäure-aethylester, *Aethylnitrit* $C_2H_5.O.NO$, ist eine bewegliche gelbliche Flüssigkeit, D_{15} 0,947, die bei $+16^0$ kocht. Er ist in Wasser unlöslich und riecht apfelartig. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Alkohol (A. **253**, 251 Anm.). Er ist der wirksame Bestandtheil des officinellen *Spiritus Aetheris nitrosi.*

Beim Stehen mit Wasser zersetzt sich Aethylnitrit allmählich unter Entwickelung von Stickoxyd; unter Umständen kann Explosion eintreten. Durch Schwefelwasserstoff wird es in Alkohol und Ammoniak zersetzt.

Normales **Butylnitrit** $C_4H_9.O.NO$, kocht bei 75^0, das secundäre bei 68^0, das tertiäre bei 77^0.

Salpetrigsäure-isoamylester $C_5H_{11}.O.NO$, durch Destillation von Gährungsamylalkohol mit Salpetersäure erhalten, ist eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 96^0 kocht; D. 0,902. Beim Erhitzen der Dämpfe auf 250^0 findet Verpuffung statt. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in Amylalkohol und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen mit Methylalkohol wird er in Methylnitrit und Amylalkohol umgesetzt, mit Aethylalkohol entsteht ebenso Aethylnitrit (B. **20**, 656).

Das Amylnitrit *„Amylium nitrosum"* findet in der Medicin und zur Herstellung von Nitroso- und Diazoverbindungen Verwendung.

Anhang: **Diazoaethoxan** $C_2H_5O{-}N{=}N{-}OC_2H_5$ entsteht durch Einwirkung von Jodaethyl auf Nitrosylsilber $(NOAg)_2$ und ist der Ester der untersalpetrigen Säure (B. **11**, 1630).

D. Ester der Schwefelsäure.

1. Die **neutralen Ester** entstehen durch Einwirkung der Alkyljodide auf schwefelsaures Silber. Sie entstehen in geringerer Menge beim Erhitzen der Aetherschwefelsäuren für sich oder der Alkohole mit Schwefelsäure, und können dem Reactionsproduct mittelst Chloroform entzogen werden. Besser leitet man Methylaether in auf 160^0 erhitzte SO_4H_2 (C. 1901 II, 269). Rauchende Schwefelsäure gibt bei mittlerer Temperatur mit Methyl- und mit

Aethylalkohol hauptsächlich die neutralen Ester (C. 1900 II, 614). Sie bilden schwere, in Aether lösliche, pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeiten, die fast unzersetzt kochen. Im Wasser sinken sie unter und zersetzen sich allmählich in Aetherschwefelsäure und Alkohol:

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + H_2O = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + C_2H_5.OH.$$

Dimethylester $SO_2(O.CH_3)_2$. Kp. 188°, greift die Schleimhäute stark an (C. 1901 I, 265) und wirkt sehr giftig (C. 1902 I, 364). **Diaethylester** $SO_2(O.C_2H_5)_2$, Kp. 208°; er entsteht auch aus SO_3 und $(C_2H_5)_2O$ und bildet beim Erhitzen mit Alkohol Aethylschwefelsäure und Aethylaether (B. **18**, 1699; **15**, 947). Beide Ester sind ausgezeichnete Alkylirungsmittel (B. **33**, 2476; vgl. Aethylhydroperoxyd S. 153).

2. Die **Aetherschwefelsäuren** entstehen 1. beim Mengen der Alkohole mit conc. Schwefelsäure:

$$SO_2(OH)_2 + C_2H_5.OH = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Die Reaction findet unter Erwärmung statt, ist jedoch keine vollständige (S. 155). Vollständig verläuft sie, wenn man auf die in wenig Schwefelsäure gelösten Alkohole SO_3 in Form rauchender Schwefelsäure unter guter Kühlung einwirken lässt (B. **28**, R. 31). Durch Baryumcarbonat wird die überschüssige Schwefelsäure als Baryumsulfat gefällt, während die leicht löslichen Baryumsalze der Aetherschwefelsäuren aus dem Filtrat beim Eindampfen auskrystallisiren. Oder man stellt mittelst Bleicarbonat die Bleisalze dar. Die freien Säuren erhält man aus den Baryumsalzen durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure, aus den Bleisalzen mit Schwefelwasserstoff.

Auch secundäre Alkohole vermögen bei vorsichtigem Mischen der abgekühlten Componenten Aetherschwefelsäuren zu bilden, z. B. Aethylpropylcarbinol (B. **26**, 1203), ebenso tertiäre Alkohole (C. 1897 II, 408).

2. Ferner entstehen die Aetherschwefelsäuren durch Vereinigung der Alkylene mit conc. Schwefelsäure (S. 102).

Eigenschaften: Die Aetherschwefelsäuren bilden dicke, nicht destillirbare Flüssigkeiten, die zuweilen krystallisirbar sind. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich in Aether. 1. Beim Kochen oder Erwärmen mit Wasser werden sie in Schwefelsäure und Alkohol zerlegt:

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2O = SO_4H_2 + C_2H_5OH.$$

2. Beim Destilliren zerfallen sie in Schwefelsäure und Alkylene (S. 98). 3. Beim Erhitzen mit Alkoholen bilden sie die einfachen und gemischten Aether (S. 150).

Sie reagiren stark sauer und bilden Salze, die in Wasser leicht löslich sind und meist leicht krystallisiren. Beim Kochen mit Wasser werden die Salze allmählich in Sulfate und Alkohol zerlegt. Die Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren werden vielfach zu verschiedenen Reactionen angewandt. So bilden sie mit KSH und K_2S die Mercaptane und Thioaether (S. 168), mit den

Salzen der Fettsäuren die Ester derselben, mit KCN die Alkylcyanide u. s. w.

Methylschwefelsäure $SO_4(CH_3)H$ ist ein dickes Oel.

Aethylschwefelsäure $SO_4(C_2H_5)H$ wird durch Mengen von Alkohol (1 Th.) mit conc. Schwefelsäure (2 Th.) dargestellt. Das **Kaliumsalz** $SO_4(C_2H_5)K$ krystallisirt wasserfrei in Tafeln. **Calciumsalz** und **Baryumsalz** krystallisiren mit $2H_2O$ (A. **218**, 300).

Aetherschwefelsäurechloride auch Chlorsulfonsäureester genannt, entstehen 1. durch Einwirkung von Alkoholen auf Sulfurylchlorid (s. Anorg. Ch.):

$$C_2H_5.OH + SO_2Cl_2 = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\Cl\end{matrix} + HCl.$$

Aethylschwefelsäurechlorid.

2. Durch Einwirkung von PCl_5 auf ätherschwefelsaure Salze. 3. Durch Vereinigung von Olefinen und $Cl.SO_3H$. 4. Durch Vereinigung von SO_3 und Chloralkylen. 5. Durch Einwirkung von SO_2 auf Unterchlorigsäureester (B. **19**, 860):

$$SO_2 + ClO.C_2H_5 = SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\Cl\end{matrix}$$

Sie bilden stechend riechende Flüssigkeiten. Durch Wasser werden sie in der Kälte nur langsam zerlegt unter Bildung von Aetherschwefelsäuren. Beim Mengen mit Alkohol entwickeln sie stürmisch Aethylchlorid unter Bildung von Aetherschwefelsäuren.

Aethylschwefelsäurechlorid $C_2H_5.O.SO_2Cl$ kocht gegen 152°. **Methylschwefelsäurechlorid** $CH_3.O.SO_2Cl$ kocht bei 132°.

E. Ester der symmetrischen schwefligen Säure.

Für die empirische Formel der schwefligen Säure SO_3H_2 sind zwei Structurfälle möglich:

$$SO\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \qquad \text{und} \qquad HSO_2.OH.$$

Sym. schweflige Säure — Unsym. schweflige Säure.

Die Mineralsalze der schwefligen Säure scheinen der Formel 2 zu entsprechen, so dass in ihnen ein Metallatom an Schwefel gebunden ist:

$Ag.SO_2.OAg$ — Silbersulfit; $K.SO_2.OH$ — Primäres Kaliumsulfit.

Denn das Silbersulfit: $AgSO_2OAg$, gibt mit Jodaethyl den Aethylsulfosäureaethylester $C_2H_5.SO_3C_2H_5$, der beim Behandeln mit Kalilauge nur eine Aethylgruppe abspaltet und Aethylsulfosäure $C_2H_5SO_3H$ liefert, das Oxydationsproduct des Aethylmercaptans C_2H_5SH. Die *Sulfosäuren* und ihre Ester, die man als die Ester der unsymmetrischen schwefligen Säure zu betrachten hat, werden im Anschluss an die *Mercaptane* abgehandelt.

Die Ester der symmetrischen schwefligen Säure entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (A. **111**, 93) $SOCl_2$ (s. Anorg. Ch.) oder Schwefelchlorür S_2Cl_2 auf Alkohole:

$$SOCl_2 + 2C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2HCl \text{ und}$$
$$S_2Cl_2 + 3C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5.SH + 2HCl.$$

Das zugleich entstehende Mercaptan erleidet eine weitere Zersetzung.

Sie bilden in Wasser unlösliche, flüchtige Flüssigkeiten, pfeffermünzähnlich riechend, und werden durch Wasser, namentlich beim Erhitzen, in Alkohole und schweflige Säure gespalten.

Schwefligsäure-methylester, *Methylsulfit* $SO(O.CH_3)_2$, kocht bei 121°.

Aethylsulfit $SO(O.C_2H_5)_2$ kocht bei 161°; D_0 1,106. Mit PCl_5 entsteht aus ihm das **Chlorid** $ClSOOC_2H_5$, eine bei 122° kochende Flüssigkeit, die durch Wasser in Alkohol, SO_2 und HCl zerlegt wird; es ist isomer mit dem Aethylsulfosäurechlorid $C_2H_5.SO_2Cl$ (S. 172). Mischt man den Aethylester mit einer verdünnten Lösung der aequivalenten Menge KOH, so scheidet sich ein in glänzenden Schuppen krystallisirendes Kaliumsalz $KOSOOC_2H_5$ aus, das als ein Salz der nicht beständigen aethylschwefligen Säure zu betrachten ist.

F. Ester der unterchlorigen Säure und der Ueberchlorsäure.

Aus der freien Säure und Alkoholen sind die stechend riechenden, explosiven Ester der unterchlorigen Säure (B. **18**, 1767; **19**, 857), aus dem Silbersalz und Jodalkylen die explosiven Ester der Ueberchlorsäure erhalten worden.

Methylhypochlorit kocht bei 12°, **Aethylhypochlorit** bei 36°. Ueber das Verhalten der Alkylhypochlorite zu SO_2 s. S. 165 und gegen Cyankalium siehe *Chlorimidokohlensäureester.*

G. Ester der Borsäure, der Orthophosphorsäure, der symmetrischen phosphorigen Säure, der Arsensäure, der symmetrischen arsenigen Säure und der Kieselsäuren.

Man stellte die Ester der genannten Säuren durch Einwirkung von BCl_3, B_2O_3, $POCl_3$, PCl_3, $AsBr_3$, $SiCl_4$, Si_2OCl_6 auf Alkohole und Natriumalkoholate dar; sie zerfallen beim Verseifen mit Alkalilauge sämtlich in Alkohole und die Alkalisalze der betreffenden anorganischen Säuren. Die meisten werden schon mit Wasser ganz oder theilweise zersetzt.

Borsäuremethylester $B(OCH_3)_3$, Kp. 65°; $B(OC_2H_5)_3$, Kp. 119°; brennen mit grüner Flamme (C. 1898 II, 1243).

Phosphorsäuretriaethylester $PO(OC_2H_5)_3$, Kp. 211° (C. 1900 I, 102).

Sym. Phosphorigsäuretriaethylester $P(OC_2H_5)_3$, Kp. 191°.

Ueber alkylirte Abkömmlinge der unsymmetrischen phosphorigen und der unterphosphorigen Säure — die *Phospho-* und *Phosphinsäuren* — vergl. *Phosphine* und *Phosphorbasen* (s. d.).

Arsensäuretriaethylester $AsO(OC_2H_5)_3$, Kp. 235°, entsteht aus arsensaurem Silber und Jodaethyl.

Sym. Arsenigsäuretriaethylester $As(OC_2H_5)_3$, Kp. 166°.

Ueber die den *Phospho-* und *Phosphinsäuren* entsprechenden Abkömmlinge des Arsens vergl. die *Arsenbasen.*

Orthokieselsäureaethylester $Si(OC_2H_5)_4$, Kp. 165°; $Si(OCH_3)_4$, Kp. 120—122°.

Dikieselsäureaethylester $Si_2O(OC_2H_5)_6$, Kp. 236°.

Metakieselsäureaethylester $SiO(OC_2H_5)_2$ kocht gegen 360°.

Die Kieselsäureester verbrennen mit glänzend weisser Flamme. Die Ortho- und Metakieselsäureaethylester entsprechen dem Ortho- bezw. Meta- oder gewöhnlichen Kohlensäureester: $C(OC_2H_5)_4$ und $CO(OC_2H_5)_2$.

Schwefelverbindungen der Alkoholradicale.

Wie den Hydroxyden und Oxyden der Metalle die Sulfhydrate und Sulfide, so entsprechen den Alkoholen die Thioalkohole, Mercaptane oder Alkylsulfhydrate und den Aethern die Thioaether oder Alkylsulfide; den Alkalipolysulfiden entsprechen Alkylpolysulfide:

$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$;	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}O$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$;	$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$;	$\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}S$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$;	$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S$
		Aethylsulfhydrat		Aethylsulfid
			$\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}S_2$;	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$
				Aethyldisulfid.

A. **Mercaptane, Thioalkohole** oder **Alkylsulfhydrate.** Während die Mercaptane im Allgemeinen den Alkoholen ähnlich sind, unterscheiden sie sich zunächst dadurch von letzteren, dass der in den Alkoholen fast nur durch Alkalimetalle ersetzbare Wasserstoff in den Mercaptanen auch durch Schwermetalle vertreten werden kann. Besonders leicht setzen sich die Mercaptane mit Quecksilberoxyd um zu krystallinischen Verbindungen:

$$2C_2H_5.SH + HgO = (C_2H_5.S)_2Hg + H_2O.$$

Daher auch ihre Bezeichnung als Mercaptane (von *Mercurium captans*). Die Metallverbindungen der Mercaptane werden Mercaptide genannt.

Bildungsweisen der Mercaptane.

1. Aus Alkylhaloïden und Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung:

$$C_2H_5Cl + KSH = C_2H_5.SH + KCl.$$

2. Durch Destillation der aetherschwefelsauren Salze und der neutralen Ester der Schwefelsäure $SO_2(OC_2H_5)_2$ mit Kaliumsulfhydrat (S. 165):

$$SO_2\begin{matrix}O.C_2H_5\\OK\end{matrix} + KSH = C_2H_5.SH + SO_4K_2.$$

3. Durch Ersatz des Sauerstoffs der Alkohole durch Schwefel mittelst Phosphorsulfid:

$$5C_2H_5.OH + P_2S_5 = 5C_2H_5.SH + P_2O_5.$$

4. Durch Reduction der Chloride der Sulfosäuren (s. d.):

$$C_2H_5.SO_2Cl + 6H = C_2H_5SH + HCl + 2H_2O.$$

Diese Reaction erinnert an die Reduction der Säurechloride zu primären Alkoholen (S. 126).

Eigenschaften und Umwandlungen der Mercaptane.

Die Mercaptane sind farblose, in Wasser meist unlösliche, widrig knoblauchartig riechende Flüssigkeiten.

1. Durch gelinde Oxydation mit concentrirter Schwefelsäure, Sulfurylchlorid oder Jod werden die Mercaptane oder Mercaptide in Disulfide s. diese verwandelt.

2. Durch Salpetersäure werden dagegen die Mercaptane in Sulfonsäuren umgewandelt, aus denen sie durch Reduction entstehen (s. o.).

3. Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Mercaptane zu den sog. Mercaptalen und Mercaptolen, z. B. zu $CH_3CH(SC_2H_5)_2$, $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, die später im Anschluss an die Aldehyde und Ketone abgehandelt werden (s. d.).

Aethylmercaptan, Mercaptan C_2H_5SH, Kp. 36°, D_{20} 0,829, ist das wichtigste Mercaptan und das zuerst entdeckte (1834 Zeise, A. **11**, 1). Es wird trotz des furchtbaren Geruches technisch dargestellt aus Chloraethyl und Kaliumsulfhydrat und dient zur Bereitung von Sulfonal (s. d.). Es ist in Wasser wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Das Quecksilbermercaptid $(C_2H_5.S)_2Hg$ krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 86° schmelzen und in Wasser nur wenig löslich sind. Mengt man Mercaptan mit einer alkoholischen Lösung von $HgCl_2$, so wird die Verbindung $C_2H_5.S.HgCl$ gefällt. Die Kalium- und Natriumverbindungen erhält man am besten durch Auflösen der Metalle in mit Aether verdünntem Mercaptan oder durch Einwirkung von Alkoholaten; sie krystallisieren in weissen Nadeln.

Methylmercaptan CH_3SH, Kp. +6°; **n-Propylmercaptan,** Kp. 68°;
Isopropylmercaptan, Kp. 59°; **n-Butylmercaptan,** Kp. 98°;
Allylmercaptan C_3H_5SH, Kp. 90°.

Das **Methylmercaptan** tritt bei der Eiweissgährung auf (B. **34**, 2015). Das n-**Butylmercaptan** findet sich in dem Analdrüsen-Secret des Stinkdachses der Philippinen (Mydäus Marchei Huet) (Pharmac. Centralhalle 1896, No. 34).

B. **Sulfide** oder **Thioäther** erhält man, entsprechend den Mercaptanen, 1. durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Kaliumsulfid; 2. durch Destillation der ätherschwefelsauren Salze und Kaliumsulfid; 3. aus Aethern mit P_2S_5; 4. durch Erhitzen der Bleiverbindungen der Mercaptane:

1. $2C_2H_5Cl + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2KCl$
2. $2SO_2\langle^{OC_2H_5}_{OK} + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2SO_4K_2$
3. $5(C_2H_5)_2O + P_2S_5 = 5(C_2H_5)_2S + P_2O_5$
4. $(C_2H_5S)_2Pb = (C_2H_5)_2S + PbS.$

Ferner aus Alkylhaloïden und Kalium- oder Natriummercaptiden, wobei auch gemischte Thioäther erhalten werden können:

5. $C_2H_5SNa + C_2H_5J = (C_2H_5)_2S + NaJ$
   $C_2H_5SNa + C_3H_7J = C_2H_5.S.C_3H_7 + NaJ.$

Den Bildungsweisen 1., 2. und 5. stehen entsprechende Aetherbildungsweisen gegenüber.

Wie die Mercaptane sind auch die Sulfide farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten, die unrein widrig, rein aetherisch riechen (B. **27**, 1239).

Umwandlungen. Die Sulfide sind durch ihre Additionsfähigkeit ausgezeichnet, 1. verbinden sie sich mit Br_2 und 2. mit Metallsalzen wie $HgCl_2$, HgJ_2 u. a. m. (C. 1900 I, 280; 1901 II, 184) z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$, $[(C_2H_5)_2S]_2PtCl_4$. 3. mit Jodalkylen zu Sulfinjodiden (S. 170). 4. Durch Salpetersäure werden sie zu Sulfoxyden (S. 171) und Sulfonen (S. 171) oxydirt.

Methylsulfid $(CH_3)_2S$, Kp. 37,5°; **Aethylsulfid** $(C_2H_5)_2S$, Kp. 91°; **n-Propylsulfid** $(C_3H_7)_2S$, Kp. 130–135°; **n-Butylsulfid** $(C_4H_9)_2S$, Kp. 182°; **Isobutylsulfid** $[(CH_3)_2CH.CH_2]_2S$, Kp. 173°; **Cetylsulfid** $(C_{16}H_{33})_2S$, Smp. 57°.

Wichtiger als die Sulfide der Grenzalkohole sind die in der Natur vorkommenden Sulfide des Vinyl- und Allylalkohols, besonders das letztere.

Vinylsulfid $(C_2H_3)_2S$ bildet den Hauptbestandtheil des Oels von *Allium ursinum* und ist dem Allylsulfid ganz ähnlich. Es kocht bei 101°; D. 0,9125. Mit 6 Atomen Brom verbindet es sich zu $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$. Durch Einwirkung von Silberoxyd wird es in Vinylaether (S. 154) verwandelt (A. **241**, 90).

Allylsulfid $(C_3H_5)_2S$ erhält man durch Erwärmen von Allyljodid mit Schwefelkalium in alkoholischer Lösung. Es ist ein farbloses, widerlich riechendes Oel, das in Wasser nur wenig löslich ist. Kocht bei 140°. Mit alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$ und $PtCl_4$ gibt es krystallinische Niederschläge. Mit Silbernitrat bildet es die krystallinische Verbindung $(C_3H_5)_2S.2NO_3Ag$.

Die alte Angabe von Wertheim, dass es im Knoblauch vorkäme, hat sich nicht bestätigt, dagegen findet sich dort das Allyldisulfid (C. 1892 II, 833).

Durch Erhitzen der Quecksilberverbindung (s. o.) mit Rhodankalium wird das Allylsulfid in Allylsenföl verwandelt. In analoger Weise entsteht aus Vinylsulfid Vinylsenföl.

C. **Alkyldisulfide** entstehen 1. in analoger Weise wie die Alkylmonosulfide durch Destillation der aetherschwefelsauren Salze oder Halogenalkyle mit Kaliumdisulfid (C. 1901 I, 1363). 2. Durch Einwirkung von Jod oder conc. Schwefelsäure auf Mercaptide. 3. Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Mercaptane:

1. $2SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix} + K_2S_2 = (C_2H_5)_2S_2 + 2SO_4K_2$
2. $2C_2H_5SK + J_2 = C_2H_5S{-}SC_2H_5 + 2KJ$
3. $2C_2H_5SH + SO_2Cl_2 = (C_2H_5)_2S_2 + SO_2 + 2HCl.$

Gemischte Alkyldisulfide werden durch Einwirkung von Brom auf ein Gemenge zweier Mercaptane erhalten (B. **19**, 3132).

Durch nascirenden Wasserstoff werden die Alkyldisulfide zu Mercaptanen reducirt, durch Zinkstaub in Zinkmercaptide verwandelt:

$$(C_2H_5)_2S_2 + Zn = (C_2H_5S)_2Zn.$$

Mit Kaliumsulfid erhitzt bilden sie leicht Mercaptide (B. **19**, 3129, vgl. auch *Phenyldisulfid*), mit verdünnter Salpetersäure Alkylthiosulfonsäureester (S. 173).

Methyldisulfid $(CH_3)_2S_2$, Kochp. 112°. **Aethyldisulfid** $(C_2H_5)_2S_2$, Kochp. 151°, sind knoblauchartig riechende Oele.

Allyldisulfid $(C_3H_5)_2S_2$ Kp_{16} 117° findet sich neben verwandten Polysulfiden im Knoblauch Allium sativum (C. 1892 II, 833). Von diesem Vorkommen ist der Name des Radicals »*Allyl*« abgeleitet.

D. **Sulfin-** oder **Sulfoniumverbindungen** (B. **27**, 505 Anm.) **1.** Die Alkylsulfide oder Thioaether vereinigen sich schon bei mittlerer Temperatur, schneller beim Erhitzen, mit den Jodiden, den Bromiden und Chloriden der Alkoholradicale zu krystallinischen Verbindungen:

$$(C_2H_5)_2S + C_2H_5J = (C_2H_5)_3^{IV}SJ$$

Triaethylsulfoniumjodid,

welche den Halogenverbindungen der stark basischen Radicale ganz analog sind. Bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird in ihnen das Halogenatom durch Hydroxyl ersetzt, und es entstehen Hydroxyde, die sich dem Kalihydrat ähnlich verhalten:

$$(C_2H_5)_3SJ + AgOH = (C_2H_5)_3S.OH + AgJ.$$

2. Die Sulfin- oder Sulfoniumhaloïde entstehen auch durch Erhitzen der Schwefeläther mit den Halogenwasserstoffen und **3.** der Alkylsulfide mit Jod (B. **25**, R. 641):

$$2(C_2H_5)_2S + HJ = (C_2H_5)_3SJ + C_2H_5.SH.$$
$$4(CH_3)_2S + J_2 = 2(CH_3)_3SJ + (CH_3)_2S_2.$$

4. Aehnlich wirken auch Säurechloride. **5.** Aus Metallsulfiden mit Jodmethyl:

$$SnS + 3CH_3J = SnJ_2 + (CH_3)_3SJ.$$

Bei der Einwirkung der Alkyljodide auf die Sulfide höherer Alkyle werden die letzteren durch die niederen Alkyle verdrängt (B. **8**, 825). $(C_2H_5)_2S.CH_3J$ und $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S.C_2H_5J$ sind nicht isomer, wodurch eine Verschiedenheit der 4 Valenzen des Schwefels erwiesen wäre, sondern identisch (B. **22**, R. 648).

Die Sulfoniumhydroxyde bilden krystallinische, in Wasser leicht lösliche und an der Luft zerfliessliche Körper von stark basischer Reaction. Gleich den Alkalien fällen sie aus Metallsalzen Metallhydroxyde, scheiden aus den Ammoniumsalzen Ammoniak aus, absorbiren CO_2 und sättigen die Säuren unter Bildung neutraler Salze:

$$(C_2H_5)_3S.OH + NO_3H = (C_2H_5)_3S.NO_3 + H_2O.$$

Wir finden somit beim Schwefel (wie auch beim Selen und Tellur) ähnliche Verhältnisse wie bei den Elementen der Stickstoffgruppe. Wie Stickstoff und Phosphor durch Vereinigung mit 4 Atomen Wasserstoff (wie auch mit Alkoholradicalen) die Gruppen Ammonium NH_4 und Phosphonium PH_4 bilden, die den Alkalimetallen ganz ähnliche Verbindungen geben —, ebenso bildet der Schwefel und seine Analogen mit drei einwerthigen Alkylen die Sulfonium- oder Sulfinradicale. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigen auch andere Metalloïde und die wenig positiven Metalle, wie Blei und Zinn; durch Anlagerung von Wasserstoff oder Alkylen erlangen sie einen stark basischen metallischen Charakter (siehe die metallorganischen Verbindungen; vgl. auch die aromatischen Jodoniumverbindungen Bd. II).

Trimethylsulfoniumjodür $(CH_3)_3SJ$ ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich und krystallisirt aus letzterem in weissen Nadeln. Bei 215° zerfällt es glatt in Methylsulfid und Jodmethyl. Aus der Lösung des Chlorids

wird durch Platinchlorid das dem Platinsalmiak sehr ähnliche Chloroplatinat $(CH_3)_3SCl)_2.PtCl_4$ gefällt. **Trimethylsulfoniumoxydhydrat** $(CH_3)_3SOH$ bildet zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Krystalle.

Ueber Brechungsvermögen und Gefrierpunktserniedrigung von Sulfinverbindungen s. B. **24**, R. 906.

E. Sulfoxyde und **Sulfone** sind, wie erwähnt wurde (S. 169), die Oxydationsproducte der Sulfide mit Salpetersäure:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!S \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!SO \quad \longrightarrow \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

Aethylsulfid — Aethylsulfoxyd — Aethylsulfon.

Die *Sulfoxyde*, die man mit den Ketonen vergleichen kann, werden durch nascirenden Wasserstoff wieder zu Sulfiden reducirt. **Methyl-** und **Aethylsulfoxyd** bilden dicke Oele, die sich mit Salpetersäure vereinigen: $(CH_3)_2SO.NO_3H$. Aus diesen Salzen werden die freien Sulfoxyde durch Baryumcarbonat abgeschieden. **Methylsulfoxyd** entsteht auch aus **Methylsulfbromid** $(CH_3)_2SBr_2$ durch Silberoxyd.

Die *Sulfone*, die aus den Sulfoxyden mit rauchender Salpetersäure oder durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten werden, könnten auch als Ester der Alkylsulfinsäuren (s. d.) betrachtet werden, da sie aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkyljodiden gebildet werden;

$$C_2H_5.SO_2K + C_2H_5J = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + KJ.$$

Allein sie sind keine wahren Ester, sondern durch ihre Beständigkeit ausgezeichnete Verbindungen, in denen die beiden Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind. Sie sind nicht zu Sulfiden reducirbar.

Methylsulfon $(CH_3)_2SO_2$ schmilzt bei 109^0 und kocht bei 238^0.
Aethylsulfon $(C_2H_5)_2SO_2$ „ „ 70^0 „ „ „ 248^0.

Alkylsulfosäuren, Alkylthioschwefelsäuren, Alkylthiosulfosäuren und Alkylsulfinsäuren.

Es sind dies Verbindungen von den allgemeinen Formeln:

$R'.SO_2OH$	$R'S.SO_3H$	$R'.SO_2SH$	$R'.SO_2H$
$C_2H_5.SO_2OH$	$C_2H_5S.SO_3H$	$C_2H_5.SO_2SH$	$C_2H_5SO_2H$
Aethylsulfosäure	Aethylthioschwefelsäure	Aethylthiosulfosäure	Aethylsulfinsäure

F. Sulfosäuren.

Die Sulfosäuren oder Sulfonsäuren enthalten die an Kohlenstoff gebundene Sulfogruppe $-SO_2.OH$, wie aus ihrer Bildung durch Oxydation der Mercaptane und aus ihrer Umwandlung in Mercaptane (S. 167) folgt. Sie können als Esterderivate der unsymmetrischen schwefligen Säure $HSO_2.OH$ betrachtet werden (S. 165).

Bildungsweisen. 1. Ihre Salze entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefligsaure Alkalisalze, ihre Ester durch Einwirkung von Jodalkylen auf schwefligsaures Silber:

$$K.SO_2.OK + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.OK + KJ$$
Aethylsulfosaures Kalium

$$Ag.SO_2OAg + 2C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.OC_2H_5 + 2AgJ$$
Aethylsulfosäureaethylester.

2. Durch Oxydation a) der Mercaptane, b) der Alkyldisulfide, c) der Alkylthiocyanate mittelst starker Salpetersäure:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5SH \\ [C_2H_5S]_2 \\ C_2H_5.S.CN \end{matrix}\right\} \xrightarrow{O} C_2H_5.SO_3H.$$

3. Durch Oxydation gehen die Alkylsulfinsäuren sehr leicht in Sulfosäuren über.

4. Die Sulfosäuren können auch durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefeltrioxyd SO_3 auf Alkohole, Aether und verschiedene andere Körper entstehen, eine Reaction, die bei den Benzolkörpern ganz allgemein und sehr leicht stattfindet.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Alkylsulfosäuren bilden dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die meistens krystallisirbar sind. Beim Erhitzen erleiden sie Zersetzung. Durch Kochen mit Alkalilauge werden sie nicht verändert; nur beim Schmelzen mit festen Alkalien zerfallen sie in Sulfite und Alkohole:

$$C_2H_5.SO_2.OK + KOH = C_2H_5.OH + KSO_2.OK.$$

Durch Einwirkung von PCl_5 entstehen aus den Sulfosäuren die Chloride, wie $C_2H_5.SO_2Cl$, welche durch nascirenden Wasserstoff zu Mercaptanen reducirt werden und bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten die neutralen Ester $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$ bilden (S. 165).

Viele dieser Reactionen zeigen deutlich, dass in den Sulfosäuren die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, und dass daher wahrscheinlich auch in den Salzen der schwefligen Säure das eine Metallatom sich in directer Bindung mit Schwefel befindet. Die Sulfosäureester kochen beträchtlich höher als die Ester der symmetrischen schwefligen Säure (S. 165). Während die letzteren durch Alkalien in Sulfite und Alkohol zerlegt werden, wird den Sulfosäureestern nur eine, die nicht mit Schwefel unmittelbar verbundene, Alkylgruppe weggenommen.

Die **Methylsulfosäure** CH_3SO_3H ist von Kolbe **1845** synthetisch aus Schwefelkohlenstoff bereitet worden, indem er denselben in das Chlorid der Trichlormethylsulfosäure CCl_3SO_2Cl, dieses in die *Trichlormethylsulfosäure* (s. d.) selbst überführte, aus der durch Reduction mit Natriumamalgam die Methylsulfosäure, wie aus Trichloressigsäure (s. d.) die Essigsäure, entsteht (A. **54**, 174):

$$C + 2S = CS_2 \longrightarrow CCl_3.SO_2Cl \longrightarrow CCl_3SO_3H \longrightarrow CH_3SO_3H.$$

Methylsulfochlorid CH_3SO_2Cl, Kochp. **160°**.

Die **Aethylsulfosäure** $C_2H_5SO_3H$ wird durch concentrirte Salpetersäure zu *Aethylschwefelsäure* $C_2H_5.O.SO_3H$ (S. 165) oxydirt.

Bleisalz $(C_2H_5SO_3)_2Pb$, leicht löslich. **Methylester** $C_2H_5SO_3CH_3$, Kp. **198°**. **Aethylester** $C_2H_5SO_3C_2H_5$, Kp. **213,4°**. **Aethylsulfochlorid** $C_2H_5SO_2Cl$, Kp. **177°**.

Aethylensulfosäure *Vinylsulfosäure* $CH_2{=}CHSO_3H$ entsteht aus Aethandisulfochlorid beim Behandeln mit Wasser und Alkoholen. Ihr *Ammonsalz* schmilzt bei **156°**. Sie reducirt augenblicklich alkalische Permanganatlösung und vereinigt sich mit Monammoniumsulfit zu aethandisulfosaurem Ammonium (C. 1898 II, 1009; 1899 I, 1104).

G. Alkylthioschwefelsäuren.

1. Man erhält die schön krystallisirenden Alkalisalze der Alkylthio-

schwefelsäuren durch Einwirkung von primären gesättigten Alkyljodiden (B. **7**, 646, 1157) oder Alkylbromiden (B. **26**, 996) auf unterschwefligsaure Alkalien:

$$C_2H_5J + NaS.SO_3Na = C_2H_5S.SO_3Na + NaJ.$$

Das aethylthioschwefelsaure Natrium wird nach seinem Entdecker das *Bunte'sche Salz* genannt. 2. Es entsteht auch bei der Einwirkung von Jod auf ein Gemenge von Natriummercaptid und Natriumsulfit:

$$C_2H_5SNa + NaSO_3Na + J_2 = C_2H_5S.SO_3Na + 2NaJ.$$

Die freien Säuren sind nicht beständig. Mineralsäuren wandeln das aethylthioschwefelsaure Natrium in Mercaptan und Mononatriumsulfat um. Beim Erhitzen zerfallen die Salze in Alkyldisulfide, Dikaliumsulfat und Schwefeldioxyd.

H. Alkylthiosulfosäuren.

Auch diese Säuren sind nur in Form von Estern und Salzen beständig, die durch Einwirkung der Sulfosäurechloride auf Schwefelkaliumlösung entstehen:

$$C_2H_5.SO_2Cl + K_2S = C_2H_5.SO_2SK + KCl.$$

Die Ester der Alkylthiosulfosäuren $R.SO_2.SR$, früher als Alkyldisulfoxyde $R_2S_2O_2$ bezeichnet, entstehen **1.** aus den Alkalisalzen durch Einwirkung von Alkylbromiden (B. **15**, 123):

$$C_2H_5.SO_2.SK + C_2H_5Br = C_2H_5.SO_2.S.C_2H_5 + KBr;$$

ferner **2.** durch Oxydation der Mercaptane und Alkyldisulfide mit verdünnter Salpetersäure:

$$\begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix} + 2O = \begin{matrix} C_2H_5SO_2 \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix}.$$

Die Alkylthiosulfosäureester sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten von widrigem Geruch (B. **19**, 1241, 3131). **Aethylthiosulfonsäureaethylester** $C_2H_5SO_2SC_2H_5$, Kp. 130—140°.

J. **Alkylsulfinsäuren.** Der empirischen Formel der hydroschwefligen Säure entsprechen die Structurmöglichkeiten:

$$H{-}S{<}\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}{>}SO_2.$$

Ersetzt man ein an Schwefel stehendes Wasserstoffatom durch die Aethylgruppe, so gelangt man zu den beiden folgenden Formeln für die Aethylsulfinsäuren, zwischen denen man noch keine sichere Entscheidung treffen kann:

$$C_2H_5.S{<}\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}{>}SO_2.$$

Von der ersten Formel leiten sich die sog. wahren Alkylsulfinsäureester ab, während sich auf die zweite Formel die Sulfone (S. 171) zurückführen lassen. Nach folgenden Bildungsweisen entstehen alkylsulfinsaure Salze: **1.** Durch Oxydation der trockenen Natriummercaptide an der Luft. **2.** Durch Einwirkung von SO_2 auf Zinkalkyle. **3.** Durch Einwirkung von Zink auf die Alkylsulfochloride:

1. $C_2H_5SNa + 2O = C_2H_5SO_2Na$
2. $(C_2H_5)_2Zn + 2SO_2 = [C_2H_5SO_2]_2Zn$
3. $2C_2H_5SO_2Cl + 2Zn = [C_2H_5SO_2]_2Zn + ZnCl_2.$

Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Alkalisalze der Sulfinsäuren entstehen die Sulfone (S. 171), während die wahren Ester der Sulfinsäuren

durch Esterificiren der Säuren mit Alkohol und HCl oder durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf sulfinsaure Salze gebildet werden (B. **18**, 2493):

$$R.SOONa + Cl.CO_2R' = R.SO.OR' + CO_2 + NaCl.$$

Durch Verseifen der Sulfinsäureester mittelst Alkalien oder Wasser werden sie in Alkohol und Sulfinsäure gespalten, während die isomeren Sulfone nicht verändert werden.

Die freien Sulfinsäuren sind wenig beständige, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeiten, die durch Oxydation in Sulfonsäuren übergehen. In gleicher Weise werden die Sulfinsäureester durch Kaliumpermanganat und Essigsäure zu den Sulfonsäureestern oxydirt (B. **19**, 1225), während die isomeren Sulfone unverändert bleiben.

Selen- und Tellurverbindungen.

Dieselben gleichen den Schwefelverbindungen.

Aethylselenmercaptan $C_2H_5.SeH$ ist eine farblose, widerlich riechende, leicht flüchtige Flüssigkeit. Mit Quecksilberoxyd bildet es leicht ein Mercaptid. **Selenaethyl** $(C_2H_5)_2Se$ ist ein gelbes schweres Oel, das bei 108° kocht. Es vereinigt sich direct mit den Halogenen, z. B. mit Chlor zu $(C_2H_5)_2SeCl_2$. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht das Oxyd $(C_2H_5)_2SeO$, das mit Salpetersäure das Salz $(C_2H_5)_2Se(NO_3)_2$ bildet. **Selenigsäureaethylester** $SeO(OC_2H_5)_2$ kocht bei 184° nicht ganz unzersetzt. Er entsteht sowohl aus Selenylchlorid mit Natriumaethylat, als aus selenigsaurem Silber mit Jodaethyl. Daraus folgt, dass die selenigsauren Salze die Constitution $SeO(OMe)_2$ haben und die selenige Säure eine wahre Dihydroxylsäure ist (A. **241**, 150).

Tellurmercaptane sind unbekannt. **Tellurdimethyl** $(CH_3)_2Te$ Kp. 80—82° und **Tellurdiaethyl**, Kp. 137,5°, sind durch Destillation von alkylschwefelsaurem Baryum mit Tellurkalium als schwere gelbe Oele erhalten worden. Von ihnen leiten sich die folgenden Verbindungen ab: $(CH_3)_2TeO$, $(CH_3)_2TeCl_2$, $(CH_3)_2Te(NO_3)_2$, $(CH_3)_3TeJ$, $(CH_3)_3Te.OH$ u. a. m.

Das **Dimethyltelluroxyd** $(CH_3)_2TeO$ ist ein krystallinischer, zerfliesslicher Körper, der seinen basischen Eigenschaften nach mit CaO oder PbO verglichen werden kann; es reagirt stark alkalisch, verdrängt Ammoniak aus Ammoniumsalzen und neutralisirt die Säuren unter Bildung von Salzen.

Stickstoffverbindungen der Alkoholradicale.

A. Mononitroparaffine und -olefine, Halogenmononitroparaffine.

Unter Nitrokörpern versteht man Kohlenstoffverbindungen, in denen mit Kohlenstoff verbundener Wasserstoff durch die einwerthige Nitrogruppe $-NO_2$ ersetzt ist. Der Kohlenstoff ist unmittelbar an Stickstoff gebunden, denn bei der Reduction gehen die Nitroderivate in Amidoverbindungen über:

$$R'.NO_2 + 6H = R'.NH_2 + 2H_2O.$$

In aromatischen Verbindungen kann man sehr leicht direct am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzen, z. B.

$$C_6H_6 + NO_2OH = C_6H_5NO_2 + H_2O$$
Nitrobenzol.

Vergleichende refractometrische Untersuchungen sprechen übrigens dafür, dass die Nitrogruppen im Nitroaethan und im Nitrobenzol nicht dieselbe Structur besitzen (Z. physik. Ch. **6**, 552, vgl. S. 170). Ueber die Verbrennungswärmen der Nitroparaffine vgl. B. **28**, R. 153.

1. Wie bereits früher (S. 93) hervorgehoben wurde, sind die Paraffine mit normalen Ketten gegen Salpetersäure recht beständig. Allein sie werden beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure auf 130—140° doch unter Bildung von Nitrosubstitutionsproducten angegriffen (Konowalow B. **26**, R. 108; **28**, 1863; C. 1898 I, 926; 1899 I, 966, 1063; 1902 I, 564.)

Die Erfahrung hat gezeigt, dass in den Fettkörpern überhaupt die tertiären Wasserstoffatome leichter durch die Nitrogruppe ersetzt werden als die secundären und diese leichter als die primären; von den secundären die leichter, deren Kohlenstoffatom mit einem tertiären Radical verbunden ist. Markownikoff drückt diese Regel folgendermassen aus: In Kohlenwasserstoffen wird immer leichter der Wasserstoff desjenigen Kohlenwasserstoffs ersetzt, welcher mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffatome sich befindet (B. **33**, 1907).

2. Eine allgemeine Methode zur Bildung von Mononitroderivaten der Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, der Nitroaethane, wurde 1872 von V. Meyer entdeckt; sie besteht im Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit salpetrigsaurem Silber (A. **171**, 1; **175**, 88; **180**, 111):

$$C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5.NO_2 + AgJ.$$

Zugleich entstehen bei dieser Reaction die isomeren Ester der salpetrigen Säure, wie $C_2H_5.O.NO$ (B. **15**, 1547); es verhält sich daher bei dieser Reaction das Silbernitrit scheinbar, wie wenn es aus $AgNO_2$ und NO.OAg bestände. Salpetrigsaures Kalium wirkt nicht wie $AgNO_2$; vgl. übrigens Bildungsweise 3). Vielleicht ist die Bildung der Salpetrigsäureester durch die Entstehung von Alkylenen bedingt, die dann mit HNO_2 die Ester geben (A. **180**, 157; B. **9**, 529); vielleicht lagern sich die Halogenalkyle zunächst an den Stickstoff unmittelbar oder unter Lösung der doppelten N=O-Bindung an.

3. Gleichzeitig mit der Entdeckung der Bildungsweise 2 lehrte Kolbe die Entstehung von Nitromethan (s. d.) aus Chloressigsäure mit Kaliumnitrit kennen, wobei wohl zunächst Nitroessigsäure entsteht, die sich in CO_2 und CH_3NO_2 spaltet (J. pr. Ch. [2] **5**, 427):

$$CH_2Cl.CO_2H \longrightarrow [CH_2(NO_2).CO_2H] \longrightarrow CH_3NO_2 + CO_2.$$

Aus α-Brompropionsäure wurde auf diesem Weg Nitroaethan, aus α-Brombuttersäure: Nitropropan u. s. w. dargestellt (C. 1900 I, 1263).

4. Durch eine *Kernsynthese*: Aus den Chlor- und Brom-Nitroparaffinen lassen sich homologe Mononitroparaffine durch Einwirkung von Zinkalkylen gewinnen (B. **26**, 129).

$$CH_3.CHBrNO_2 \xrightarrow{Zn(CH_3)_2} CH_3.CH(NO_2)CH_3 \text{ secundär Nitropropan}$$

$$CCl_3NO_2 \xrightarrow{Zn(CH_3)_2} C.NO_2(CH_3)_3 \text{ tertiär Nitrobutan.}$$

Eigenschaften und Umwandlungen der Nitroparaffine. Die Nitroparaffine sind farblose, angenehm riechende

Flüssigkeiten, die sich in Wasser sehr wenig lösen. Sie destilliren unzersetzt und explodiren nur schwierig. Ihr Kochpunkt liegt beträchtlich viel höher als der Kochpunkt der entsprechenden Salpetrigsäureester (S. 163).

Während die mit den Nitroparaffinen isomeren Salpetrigsäureester oder Alkylnitrite durch Alkalilaugen in Alkalinitrit und Alkohol gespalten werden, bilden die Nitroparaffine, bei denen die Nitrogruppe an einem mit Wasserstoff vereinigten Kohlenstoffatom steht, Alkalisalze.

Victor Meyer, der die Nitroparaffine entdeckt und zuerst genauer untersucht hat, nahm in diesen Alkalisalzen das Alkalimetall mit Kohlenstoff verbunden (A. **171**, 28, 48) an, während A. Michael (J. pr. Ch. (1888) [2] **37**, 507) und nach ihm Nef (A. (1894) **280**, 263) das Metallatom in den Salzen der Nitroparaffine mit dem einen Sauerstoffatom der ursprünglichen Nitrogruppe verbunden erklären.

Nitromethankalium	CH_3CHKNO_2	$CH_3.CH{=}NOOK$
	nach V. Meyer	nach A. Michael.

Die Salz-bildenden Nitroparaffine lagern sich mit Alkali behandelt in die Isonitroparaffine um, von denen sich die Salze ableiten, oder das Alkalioxydhydrat lagert sich an die Nitrogruppe an und unmittelbar darauf erfolgt unter Wasserabspaltung die Bildung des Alkalisalzes des Isonitroparaffins. Säuert man die Lösung des Alkalisalzes eines Isonitroparaffins an, so lagert sich das zuerst abgeschiedene Isonitroparaffin in das Nitroparaffin um. Dieser Vorgang lässt sich, wie A. F. Hollemann (vgl. B. **33**, 2913) zeigte, durch rasch aufeinander folgende Leitfähigkeitsbestimmungen verfolgen, da sich die Umwandlung des labilen salzbildenden Isonitrokörpers, eines Electrolyten, in die stabile neutrale Nitroverbindung, einen Nichtelectrolyten, nicht nur durch die Entfärbung der zunächst gelb gefärbten Lösung, sondern auch durch eine rasche Abnahme der Leitfähigkeit bemerkbar macht.

Hantzsch schlug vor, derartige Verbindungen wie die echten Nitrokörper, die nur unter Aenderung ihrer Constitution Salze bilden, als »*Pseudosäuren*« zu bezeichnen (B. **32**, 577). Von dem Phenylnitromethan (Bd. II) sind die beiden isomeren Formen erhalten worden (B. **29**, 1223, 2251; C. 1897 I, 1054).

Tropft man die Lösung des Alkalisalzes eines primären Nitroparaffins in eisgekühlte verdünnte Salzsäure, so wandelt sich ein kleiner Teil in eine Hydroxamsäure um. Z. B. entsteht aus Pseudonitroaethankalium Acethydroxamsäure (Bamberger B. **35**, 49).

2. Durch schrittweise (V. Meyer B. **24**, 3528, 4243; **25**, 1714) Reduction gehen die Nitroparaffine zunächst in Alkylhydroxylamine (S. 196), dann in primäre Amine über:

$$\underset{\text{Nitromethan}}{CH_3NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Methylhydroxylamin}}{CH_3NH.OH} \longrightarrow \underset{\text{Methylamin.}}{CH_3NH_2}$$

Durch die Umwandlung der Nitroparaffine in primäre Amine wird, wie oben schon hervorgehoben, bewiesen, dass in ihnen der Stickstoff der Nitrogruppe mit Kohlenstoff in Bindung steht. Man hat die Wahl zwischen den Formeln (vgl. B. **29**, 2263):

$$R.CH_2NO_2, \qquad RCH{=}N\begin{cases}OH\\O\end{cases}, \qquad RCH{-}{-}NOH \;\; \diagdown\!\!\diagup O.$$

3. Sehr interessant ist das verschiedene Verhalten der Nitroparaffine gegen nascirende salpetrige Säure aus Kaliumnitrit und Schwefelsäure, je nachdem die Nitrogruppe mit einem primären, secundären oder tertiären Alkoholradical verbunden ist. Eine primäre Nitroverbindung liefert bei Gegenwart überschüssiger Kalilauge unter intensiver Rothfärbung das rothe lösliche Alkalisalz einer sog. **Nitrolsäure**, während eine secundäre Nitroverbindung unter Blaufärbung der Flüssigkeit in ein sog. **Pseudonitrol** übergeht. Auf eine tertiäre Nitroverbindung ist salpetrige Säure ohne Einfluss:

$$CH_3.CH_2NO_2 + NOOH = CH_3C\begin{matrix}NOH\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Aethylnitrolsäure (Nitroacetaldoxim)

$$(CH_3)_2CHNO_2 + NOOH = (CH_3)_2C\begin{matrix}NO\\NO_2\end{matrix} + H_2O$$

Propylpseudonitrol.

Da sich die Alkohole leicht in Jodide und diese mit $AgNO_2$ in die entsprechenden Mononitroparaffine verwandeln lassen, so kann man das Verhalten der Nitroparaffine gegen salpetrige Säure benutzen, um die primären, secundären und tertiären Alkohole voneinander zu unterscheiden (S. 130).

4. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf die Alkalisalze der primären und secundären Nitroparaffine werden Chlor- und Bromnitroparaffine erhalten, bei denen das Halogen an demselben Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe.

5. Die Alkalisalze primärer Nitroparaffine geben mit Diazobenzolsalzen: Nitrohydrazone s. g. Nitroazoparaffine, z. B. entsteht aus Nitroaethankalium und Diazobenzolnitrat: ***Nitroacetaldehydrazon*** $CH_3C(NO_2)N.NHC_6H_5$ (B. **31**, 2626 s. a. Bd. II).

6. Nitroparaffine reagiren mit Aldehyden unter Bildung der Kohlenstoffkette $(NO_2)\overset{|}{\underset{|}{C}}.\overset{|}{\underset{|}{C}}(OH)$. Mit einem Nitroparaffin können so viele Molecüle eines Aldehydes reagiren, als das mit der Nitrogruppe verbundene Kohlenstoffatom Wasserstoffatome hat; es entstehen demnach auf diese Weise Nitroalkohole, die im Anschluss an die mehrwerthigen Alkohole abzuhandeln sind (C. 1897 II, 1000), aus Nitromethan und Formaldehyd entsteht Nitrobutylglycerin, der Ausgangskörper zu einer Synthese des Glycerins.

$$NO_2CH_3 \longrightarrow NO_2C\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

Die Condensation vollzieht sich in Gegenwart kleiner Mengen CO_3K_2.

Auch 1,1-Halogennitroparaffine condensiren sich mit Aldehyden zu Mesohalogennitroalkoholen, die bei den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Ketonalkohole oder Ketole erwähnt werden.

Ueber Einwirkung von Natriumaethylat und Alkyljodiden auf Nitroaethane s. B. **21**, R. 58 u. 710.

Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Nitroaethan entsteht β-Aethyl-β-secundärbutylhydroxylamin (B. **34**, 2500).

Primäre Mononitroparaffine: **Nitromethan** CH_3NO_2, Kp. 101°, isomer mit Formhydroxamsäure; **Natrium-** und **Kaliumnitromethan** explodiren beim Erwärmen auf das heftigste, ebenso beim Zusammenbringen der exsiccatortrockenen Substanzen mit Spuren von Wasser (B. **27**, 3406); durch Einwirkung von Sublimat wird aus Natriumnitromethan: Knallpuecksilber unter Austritt

von Wasser aus dem zunächst entstandenen Nitromethanquecksilber (s. d.) gebildet (A. **280**, 275). Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitromethan oder von Hydroxylaminchlorhydrat auf Natriumnitromethan entsteht **Methazonsäure** $CH_2:N(O).CH:N(O)OH$, F. 79°, eine einbasische Säure, ein Abkömmling der Ameisensäure (B. **34**, 867); **Nitroaethan** $CH_3CH_2NO_2$, Kp. 113°. Behandelt man das Natriumsalz $CH_3CH:NOONa$ mit Benzoylchlorid, so entsteht statt des erwarteten Benzoylisonitroaethans Benzoylacethydroxamsäure $CH_3.C(OH)NO.COC_6H_5$ (C. 1898 I, 564); 1-**Nitropropan** $CH_3CH_2CH_2NO_2$ Kp. 130°; 1-**Nitro-normalbutan** $CH_3CH_2CH_2CH_2NO_2$, Kp. 151°; **Nitroisobutan** $(CH_3)_2CH.CH_2.NO_2$, Kp. 137—140°; **Nitronormaloctan** $CH_3[CH_2]_6.CH_2NO_2$, Kp. 205—210°.

Secund. Mononitroparaffine: **Isonitropropan** $(CH_3)_2CHNO_2$, Kp. 118°; **secundäres Nitrobutan** $\frac{C_2H_5}{CH_3}\!>\!CHNO_2$, Kp. 138°.

Tert. Mononitroparaffine: **Tert. Nitrobutan** $(CH_3)_3C.NO_2$, Kp. 126°.

Nitropropylen $CH_2=CH.CH_2NO_2$. Kp. 88° (180 mm) (C. 1898 I, 192.

Halogennitroverbindungen entstehen 1. aus Dihalogenparaffinen mit Atomen verschiedener Halogene an zwei Kohlenstoffatomen derselben Kette, z. B. Trimethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ mit der monomolecularen Menge Silbernitrit; 2. aus Nitroparaffinen mit Cl oder Br; 3. aus Nitroalkoholen mit PCl_5. Sie sind Säuren, wenn H an dem Kohlenstoffatom steht, mit dem die Nitrogruppe verbunden ist. In Bezug auf die Constitution ihrer Salze gilt das von den Salzen der Mononitroparaffine Mitgetheilte s. S. 176.

Chlornitromethan CH_2ClNO_2, Kp. 122°; **Bromnitromethan**, Kp. 145° (B. **29**, 1823); **Dibromnitromethan** (B. **29**, 1824).

1,1-**Chlornitroaethan** $CH_3.CHClNO_2$, Kp. 124°; 1,1-**Bromnitroaethan**, Kp. 146°; 1,2-**Chlornitroaethan** $Cl.CH_2.CH_2NO_2$, Kp. 173°. 1,1,1-**Dibromnitroaethan** $CH_3.CBr_2NO_2$, Kp. 165°.

1,1-**Chlornitropropan** $CH_3CH_2CHClNO_2$, Kp. 141°. 1,1-**Bromnitropropan**, Kp. 165°; 1-**Nitro-2-chlorpropan**, Kp. 172°; 1-**Chlor-2-nitropropan**, Kp. 170°; 1-**Chlor-3-nitropropan**, Kp. 197°. 2,2-**Chlornitropropan** $CH_3CCl(NO_2)CH_3$, Kp. 133°; 1,2-**Bromnitropropan**, Kp. 165°; 1,1,1-**Dibromnitropropan**, Kp. 185°.

Nitrotrijodaethylen $CJ_2:CJNO_2$ F. 109° und **Dinitrodijodaethylen** $NO_2CJ:CJNO_2$ aus Dijodacetylen und Tetrajodaethylen (B. **33**, 2190).

Nach dem diesem Werke zu Grunde gelegten System gehören die aufgeführten Nitrohalogenparaffine je nach der Stellung der substituirenden Halogenatome und Nitrogruppen hinter die Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Glykole. Trotz dieser Beziehungen erschien es zweckmässig, die Nitrohalogenparaffine nicht zu trennen, nur *Nitrochloroform* oder *Chlorpikrin* CCl_3NO_2 und *Nitrobromoform* oder *Brompikrin* CBr_3NO_2 werden im Anschluss an CCl_4, CBr_4, CJ_4 bei der Kohlensäure abgehandelt.

In den Chlor- und Brommononitroparaffinen kann man die Halogenatome mittelst Zinkalkylen durch Alkoholradicale ersetzen und so kernsynthetisch höhere homologe Mononitroparaffine darstellen (S. 175).

Anhang. **Nitrolsäuren** und **Pseudonitrole.** Im Anschluss an die Mononitroderivate der Paraffine sollen die oben erwähnten Körperklassen, die *Nitrolsäuren* und *Pseudonitrole* abgehandelt werden, obgleich die Nitrolsäuren hinter die Monocarbonsäuren, in die sie leicht übergehen, gehören, so gut wie die Imidoamide oder Amidine und die Amidoxime:

$CH_3C\langle^{OH}_{O}$	$CH_3C\langle^{NH_2}_{NH}$	$CH_3C\langle^{NO_2}_{NOH}$	$CH_3C\langle^{NH_2}_{NOH}$
Essigsäure	Acetamidin	Aethylnitrolsäure	Aethenylamidoxim.

Die Pseudonitrole gehören, systematisch betrachtet, hinter die Ketone, aus deren Oximen sie auch entstehen, und als deren Salpetersäureester sie vielleicht aufzufassen sind:

$(CH_3)_2CO$	$(CH_3)_2C\langle^{NO_2}_{NO}$	$(CH_3)_2C{=}N.ONO_2$	$(CH_3)_2C{=}NOH$
Aceton	Propylpseudonitrol		Acetoxim.

Nitrolsäuren. 1. Wie oben bereits erwähnt, entstehen die Nitrolsäuren bei der Einwirkung von nascirender salpetriger Säure auf die primären Mononitroverbindungen. 2) Können sie aus den Dibrommononitroparaffinen mit Hydroxylamin erhalten werden:

$$CH_3CBr_2.NO_2 + NH_2OH = CH_3.C\langle^{NO_2}_{N.OH} + 2HBr.$$

Sie sind daher als Nitrooxime aufzufassen.

Die Nitrolsäuren sind feste krystallinische, farblose oder schwach gelblich gefärbte Körper, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Sie sind äusserst schwache Säuren und lösen sich in den Alkalien mit dunkelrother Farbe zu wenig beständigen, sehr explosiven Salzen, den erythronitrolsauren Salzen, die sich im Sonnenlicht und beim Erwärmen in farblose oder leukonitrolsaure Salze umwandeln (B. **31**, 2854). Durch Zinn und Salzsäure werden sie in Hydroxylamin und die entsprechenden Fettsäuren gespalten. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfallen sie beim Erhitzen in Stickstoffoxyde und Fettsäuren. Mit Säurechloriden behandelt gehen die Nitrolsäuren in Ester über (B. **27**, 1600; **29**, 1218).

Methylnitrolsäure $CH\langle^{NO_2}_{NOH}$, F. 64°. **Aethylnitrolsäure** $CH_3C\langle^{NO_2}_{NOH}$, F. 81—82°. **Propylnitrolsäure**, F. 60° unter Zersetzung.

Pseudonitrole. Die mit den Nitrolsäuren isomeren Pseudonitrole entstehen, wie bereits oben angeführt wurde, durch Einwirkung salpetriger Säure auf die secundären Nitroparaffine (S. 177):

$$(CH_3)_2CH(NO_2) + NO.OH = (CH_3)_2C\langle^{NO_2}_{NO} + H_2O,$$

Isonitropropan

und können daher als Nitro-nitrosoverbindungen aufgefasst werden. Leichter werden sie durch Einwirkung von N_2O_4 auf Ketonoxime (s. d.) gebildet (B. **34**, 1911):

$$4(CH_3)_2C{:}N.OH + 3N_2O_4 = 4(CH_3)_2C\langle^{NO_2}_{NO} + 2H_2O + 2NO$$

und stellen daher vielleicht die *Salpetersäureester der Acetoxime* dar: $(CH_3)_2C{=}N.O.NO_2$ (B. **21**, 1294).

Die stechend riechenden Pseudonitrole sind krystallinische Körper, die in festem Zustande farblos sind, in geschmolzenem Zustande aber oder gelöst (in Alkohol, Aether, Chloroform) eine tiefblaue Farbe zeigen (vgl. die Nitrosobenzole). Sie reagiren neutral und sind in Wasser, Alkalien und Säuren unlöslich. Durch Chromsäure werden sie, in Eisessig gelöst, zu *Dinitrokörpern*

oxydirt. Durch Reduction mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung werden die Pseudonitrole in Ketoxime verwandelt (B. **29**, 88, 98):

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_2C=N.OH.$$

Propylpseudonitrol, *Nitro-nitrosopropan* $(CH_3)_2C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix}$, F. 76°, daraus mit NH_2OH das **Tetramethyldinitroazoxymethan** $(CH_3)_2C(NO_2).N.N(NO_2)C(CH_3)_2$ (B. **34**, 1913). **Nitro-nitrosobutan,** F. 58°. Höhere Homologe s. B. **29**, 94.

Nitroalkylisonitramine wie **Nitroaethylisonitramin** $CH_3.CH(NO_2)N_2O_2H$ entstehen durch Einleiten von NO in die alkoholische Lösung eines mit Natriumaethylat versetzten aliphatischen Mononitrokörpers (A. **300**, 106).

Diisonitramine wie **Methylendiisonitramin** $CH_2(N_2O_2H)_2$ aus Aceton erhalten, entstehen durch Einwirkung von NO auf die alkoholische Lösung eines mit Natriumaethylat versetzten Ketons, das mit der CO-Gruppe ein Methyl oder Methylen verbunden enthält (A. **300**, 81).

Dinitroparaffine. Man hat drei Klassen von Dinitroparaffinen voneinander zu unterscheiden. Die beiden Nitrogruppen stehen: 1. an einem endständigen Kohlenstoffatom: ω_2-*Dinitroparaffine* oder primäre Dinitroverbindungen; 2. an einem mittelständigen Kohlenstoffatom: *Mesodinitroparaffine* oder secundäre Dinitroverbindungen; 3. an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen. Je nach der Stellung verhalten sich diese drei Klassen zu Aldehyden, Ketonen und Glycolen, wie die Mononitroparaffine zu den Alkoholen:

CH_3CH_2OH	CH_3CHO	$(CH_3)_2CO$	$CH_2(CH_2OH)_2$
$CH_3CH_2NO_2$	$CH_3CH(NO_2)_2$	$(CH_3)_2C(NO_2)_2$	$CH_2(CH_2NO_2)_2$

Trotz dieser Beziehungen erscheint es zweckmässig, die Dinitroparaffine nach den Pseudonitrolen abzuhandeln.

Bildungsweisen: 1. Durch Oxydation der Pseudonitrole mit Chromsäure entstehen *Mesodinitroparaffine:*

$$(CH_3)_2C\begin{matrix}NO_2\\NO\end{matrix} \xrightarrow{O} (CH_3)_2C\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}.$$

Letztere bilden sich auch bei der Einwirkung von Jodalkylen auf die Salze der primären Dinitroparaffine (vgl. A. **280**, 282).

2. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf Bromnitroparaffine:

$$CH_3CHBr(NO_2) + NO_2K = CH_3CH\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix} + KBr.$$

3. Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure entstehen aus secundären Alkoholen neben Diketonen durch Spaltung der Kohlenstoffkette ω_2-Dinitroparaffine (C. 1901 II, 334), die auf dieselbe Weise auch aus Ketonen und monoalkylirten Acetessigestern erhalten wurden:

$$(C_2H_5)_2CHOH \longrightarrow CH_3CH(NO_2)_2$$
$$(C_2H_5)_2CO \longrightarrow CH_3CH(NO_2)_2$$
$$CH_3CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5 \longrightarrow CH_3CH_2CH(NO_2)_2.$$

4. Durch Oxydation von gesättigten Monocarbonsäuren, welche ein tertiäres Kohlenstoffatom enthalten, mit Salpetersäure: Isobuttersäure und Isovaleriansäure liefern *Mesodinitropropan.*

$$(CH_3)_2CH.CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2CH.CH_2CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2C(NO_2)_2.$$

Die primären Dinitroverbindungen sind Säuren. Die primären und secundären Dinitroverbindungen spalten bei der Reduction mit Zinn und Salz-

säure Hydroxylamin ab. Aus den ersteren entstehen dabei Monocarbonsäuren, aus den letzteren Ketone (B. **28**, 3494).

Dinitromethan $CH_2(NO_2)_2$, farbloses flüchtiges Oel (B. **32**, 624). 1,1-**Dinitroaethan** $CH_3CH(NO_2)_2$ kocht bei 185–186°, Bildung vgl. unten Trinitroaethan. 1,1-**Dinitropropan** $CH_3CH_2CH(NO_2)_2$ kocht bei 189°. 1,1-**Dinitrohexan** kocht bei 212°. 2,2-**Dinitropropan** $CH_3C(NO_2)_2.CH_3$ schmilzt bei 53° und kocht bei 185,5°. 2,2-**Dinitrobutan** $CH_3CH_2C(NO_2)_2.CH_3$ kocht bei 199°. Höhere Homologe s. B. **29**, 95. Von Dinitroverbindungen, welche die beiden Nitrogruppen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen enthalten, ist nur das 1,3-**Dinitropropan** $NO_2.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$ als unbeständiges Oel aus Trimethylenjodid und $AgNO_2$ erhalten worden (B. **25**, 2638).

Polynitroparaffine: Trinitromethan, *Nitroform* $CH(NO_2)_3$, F. 15°, farblose Krystalle, die sich in Wasser mit gelber Farbe auflösen, während es in wasserfreien Lösungsmitteln sich ohne Färbung löst. Auch die Salze sind gelb gefärbt und leiten sich wahrscheinlich von dem Isonitroform $(NO_2)_2C{=}NOOH$ (S. 176) ab. Nitroform ist eine sehr starke einbasische Säure, die in wässriger Lösung als Isonitroform aufzufassen ist. Es ist zuerst mit Wasser aus Trinitroacetonitril erhalten worden, das dabei in Kohlensäure und Isonitroformammonium übergeht. Es entsteht auch aus Tetranitromethan mit alkoholischem Kali neben Aethylnitrat:

$$C(NO_2)_3.CN + 2H_2O = (NO_2)_2C{=}NOONH_4 + CO_2.$$
$$C(NO_2)_4 + C_2H_5OK = (NO_2)_2C{=}NOOK + C_2H_5O.NO_2.$$

Das freie Trinitromethan ist mit Wasserdampf flüchtig und explodirt heftig beim Erhitzen. Das frisch bereitete Kaliumsalz explodirt bei 97—99° und zersetzt sich beim Aufheben auch in trockener Luft von selbst. Das Nitroformammonium krystallisirt in gelben Nadeln und verpufft bei 200°. Das Silbersalz ist in Wasser und Aether leicht löslich (B. **32**, 628).

Trinitroaethan $CH_3.C(NO_2)_3$, F. 56° wird aus dem Trinitromethansilber mit Jodmethyl erhalten, sowie aus Methylmalonsäure durch Salpetersäure. Es ist in Wasser unlöslich und geht mit Kalilauge behandelt in Dinitroaethankalium über (B. **32**, 636).

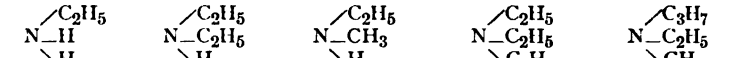
Bromnitroform, *Bromtrinitromethan* $C(NO_2)_3Br$, F. +12°, entsteht, wenn man ein Gemenge von Nitroform mit Brom einige Tage im Sonnenlicht stehen lässt; schneller durch Eintragen von Brom in die wässerige Lösung des Quecksilbersalzes von Nitroform. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Tetranitromethan, *Nitrokohlenstoff* $C(NO_2)_4$, F. +13°, Kp. 126°, wird durch Erwärmen von Nitroform mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel; leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr beständig und explodirt nicht beim Erhitzen, sondern destillirt. Vgl. Trinitromethan.

B. Alkylamine und Alkylammoniumverbindungen.

Alkylamine nennt man die Verbindungen, welche sich von Ammoniak durch Vertretung des Wasserstoffs durch einwerthige Alkyle ableiten.

Es können im Ammoniakmolecül ein, zwei und drei Wasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden, wodurch die primären, secundären und tertiären Amine entstehen:



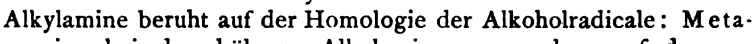
Aethylamin | Diaethylamin | Methylaethylamin | Triaethylamin | Methylaethylpropylamin.

welche auch als Amid-, Imid- und Nitrilbasen bezeichnet werden. Bei den Imid- und Nitrilbasen, den secundären und den tertiären Aminen unterscheidet man einfache Amine mit gleichen und gemischte Amine mit verschiedenen Alkoholradicalen, vgl. einfache und gemischte Aether (S. 149). Sodann kennt man Verbindungen, die den Ammoniumsalzen und dem hypothetischen Ammoniumhydroxyd $NH_4.OH$ entsprechen:

Tetraaethyl-ammoniumchlorid | Tetraaethyl-ammoniumhydroxyd

die quaternären Alkylammoniumverbindungen.

Isomerie der Alkylamine. Die Isomerie der einfachen Alkylamine beruht auf der Homologie der Alkoholradicale: Metamerie, bei den höheren Alkylaminen ausserdem auf der verschiedenen Stellung des Stickstoffs an derselben Kohlenstoffkette: Stellungsisomerie und auf der verschiedenen Bildungsweise der Kohlenstoffatome der isomeren Alkylreste: Kernisomerie (S. 33). Von $C_4H_{11}N$ sind 7 Isomere bekannt:



4 isom. Butylamine | 2 isom. Propylmethylamine | Aethyl-dimethylamin.

Geschichte. Die Existenz der Alkylamine oder der Alkoholbasen wurde bereits von Liebig 1842 auf das Bestimmteste vorausgesagt (Hdw. 1, 689). 1848 gelang es Wurtz, eine Darstellungsmethode für *primäre Amine* aufzufinden durch Zerlegung der Isocyansäureester mit Kalilauge, eine Entdeckung von grösster Bedeutung für die Entwicklung der organischen Chemie. Kurz nachher, 1849, entdeckte A. W. Hofmann in der Einwirkung von Halogenalkylen auf Ammoniak eine Reaction, welche Vertreter der sämmtlichen oben genannten Verbindungsklassen darzustellen erlaubte: *primäre, secundäre, tertiäre Amine* und die Alkyl-*Ammoniumbasen*. Damit war die experimentelle Grundlage für die Einführung des »Typus« *Ammoniak* in die organische Chemie geschaffen, vgl. S. 24. Seit jener Zeit sind noch zahlreiche andere Bildungsweisen, besonders für primäre Amine aufgefunden worden.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen dieser Verbindungen sind folgende:

1a) Man erhitzt die Jodide, Bromide oder Chloride der Alkoholradicale mit alkoholischem Ammoniak in geschlossenen Gefässen auf etwa 100° (A. W. Hofmann, 1849). Es finden

hierbei zwei Reactionen statt: einmal zunächst die Addition der Halogenalkyle an Ammoniak unter Bildung von Alkylammoniumsalzen, dann die theilweise Zerlegung der Alkylammoniumsalze durch überschüssiges Ammoniak unter Bildung von Alkylaminen, an die sich von neuem Halogenalkyle anzulagern vermögen, z. B.:

$$NH_3 + C_2H_5J = NH_2(C_2H_5)HJ \xrightarrow{NH_3} NH_2C_2H_5 + NH_4J$$
$$NH_2C_2H_5 + C_2H_5J = NH(C_2H_5)_2HJ \xrightarrow{NH_3} NH(C_2H_5)_2 + NH_4J$$
$$NH(C_2H_5)_2 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_3HJ \xrightarrow{NH_3} N(C_2H_5)_3 + NH_4J$$
$$N(C_2H_5)_3 + C_2H_5J = N(C_2H_5)_4J.$$

Man erhält als Endergebnis die jodwasserstoffsauren Salze der primären, secundären und tertiären Amine, also der Amin-, Imid- und Nitrilbasen, sowie der quaternären Ammoniumverbindungen. Im Grossen gewinnt man die Amine am besten aus den Alkylbromiden mit Ammoniak (B. **22**, 700).

Durch Kali- oder Natronlauge werden die Salze der Amin-, Imid- und Nitrilbasen zerlegt unter Abspaltung der Amine, Imidbasen und Nitrilbasen, während die quaternären Tetraalkylammoniumsalze durch Kalilauge nicht zerlegt werden und dadurch leicht von den primären, secundären und tertiären Aminen getrennt werden können (B. **20**, 2224).

Es ist bemerkenswerth, dass die primären und secundären (B. **22**, R. 343. Alkyljodide zugleich secundäre und tertiäre Amine bilden, während die tertiären Alkyljodide überhaupt keine Amine liefern, sondern Jodwasserstoff abspalten und in Olefine übergehen.

1b) Aehnlich wie die Alkyljodide reagiren mit alkoholischem Ammoniak beim Erhitzen auf 100° die *Salpetersäureester:*

$$C_2H_5.O.NO_2 + NH_3 = C_2H_5.NH_2 + HNO_3.$$

Diese Reaction ist zur Darstellung von primären Aminen häufig sehr geeignet (B. **14**, 421).

1c) Durch Erhitzen von primären und secundären Basen mit überschüssigem, alkylschwefelsaurem Kalium entstehen *tertiäre Amine* (B. **24**, 1678):

$$(C_2H_5)_2NH + CH_3OSO_3K = (C_2H_5)_2NCH_3 + HOSO_3K.$$

1d) Ferner können auch direct Alkohole beim Erhitzen mit *Chlorzinkammoniak* $ZnCl_2.NH_3$ auf 250°—260° in Mono-, Di- und Trialkylamine umgewandelt werden (B. **17**, 640).

2. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) auf die *Nitroparaffine* (S. 176), wobei als Zwischenproducte Alkylhydroxylamine entstehen, und auf halogensubstituirte Mononitroparaffine:

$$CH_3NO_2 + 4H = CH_3NH.OH + H_2O$$
$$CH_3NO_2 + 6H = CH_3NH_2 + 2H_2O$$
$$CCl_3NO_2 + 12H = CH_3NH_2 + 2H_2O + 3HCl.$$

Diese Bildungsweise ist besonders wichtig für die Darstellung der technisch werthvollen primären Amine wie Anilin $C_6H_5NH_2$ u. a. m. aus den

leicht zugänglichen aromatischen Nitroverbindungen, und sie wurde bei der Untersuchung der Reduction des Nitrobenzols $C_6H_5NO_2$ von Zinin entdeckt; V. Meyer übertrug sie auf die aliphatischen Nitroverbindungen.

3a) Aus den *Aldehydalkylimiden* mit Natrium in absolutem Alkohol (B. **29**, 2110), 3b) aus Aldehydammoniakverbindungen mit Zn-Staub und Salzsäure (B. **27**, R. 437), 3c) aus den *Phenylhydrazonen* (Tafel) und 3d) aus den *Oximen* (Goldschmidt) der Aldehyde und Ketone mittelst Natriumamalgam und Eisessig (B. **19**, 1925, 3232; **20**, 505; **22**, 1854):

$$(CH_3)_2CH.CH{=}N(CH_3) + 2H = (CH_3)_2CH.CH_2NHCH_3$$
$$CH_3CH{:}N{-}NH.C_6H_5 + 4H = CH_3CH_2NH_2 + C_6H_5NH_2$$
$$(CH_3)_2C{:}N{-}NH.C_6H_5 + 4H = (CH_3)_2CHNH_2 + C_6H_5NH_2$$
$$(CH_3)_2C{:}N{-}OH + 4H = (CH_3)_2CHNH_2 + H_2O.$$

Die Reaction 3a gibt secundäre, die Reaction 3b, 3c und 3d primäre Amine.

4. Durch Reduction der Säureamide mit Wasserstoff aus kochendem Amylalkohol und Natrium (C. 1899 II, 703)

$$\text{Acetamid } CH_3CONH_2 + 4H = H_2O + CH_3CH_2NH_2 \text{ Aethylamin.}$$

5. Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (aus Alkohol und Natrium, B. **18**, 2957: **19**, 783; **22**, 1854) auf *Nitrile* oder *Alkylcyanide* (Mendius, A. **121**, 129):

$$\text{Cyanwasserstoff } HCN + 4H = CH_3.NH_2 \text{ Methylamin.}$$
$$\text{Acetonitril } CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2 \text{ Aethylamin.}$$

Diese Reaction bildet ein wichtiges Zwischenglied bei dem Aufbau der Alkohole (S. 126), also auch bei dem Aufbau der Amine.

6. Man erwärmt die Isocyanide der Alkyle, die Isonitrile oder Carbylamine mit verdünnter Salzsäure, wobei Ameisensäure abgespalten wird (A. W. Hofmann):

$$C_2H_5.NC + 2H_2O = C_2H_5.NH_2 + CH_2O_2.$$

7a) Man destillirt die *Ester* der *Isocyansäure* oder *Isocyanursäure* mit Kalilauge (Würtz, 1848):

$$CO{:}N.CH_3 + 2KOH = NH_2.CH_3 + CO_3K_2.$$

Ganz in derselben Weise bildet die Cyansäure Ammoniak:

$$CO{:}NH + 2KOH = NH_3 + CO_3K_2.$$

Um Alkoholradicale in die entsprechenden Amine überzuführen, erwärmt man zweckmässig die Jodide mit cyansaurem Silber, mischt das Product mit gepulvertem Aetznatron und destillirt aus dem Oelbade (B. **10**, 131).

7b) In ähnlicher Weise werden die *Isothiocyansäureester* oder *Senföle* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser oder verdünnten Säuren zerlegt:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + C_2H_5NH_2.$$

Die Isocyansäureester und die Isothiocyansäureester oder Senföle sind Alkylverbindungen des Imides der Kohlensäure, beziehungsweise der Thiokohlensäure.

7c) Sehr geeignet zur Darstellung der primären Amine haben sich auch die Alkylverbindungen des *Imides* der *o-Phtalsäure* (s. d.) erwiesen, die aus Phtalimidkalium mit Jodalkylen leicht darstellbar sind und sich beim Erhitzen mit Kalilauge oder Säuren in Phtalsäure und primäre Amine spalten (Gabriel B. **20**, 2224; **24**, 3104).

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}NH \xrightarrow{KOH} C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}NK \xrightarrow{C_2H_5J} C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}N.C_2H_5$$

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}N.C_2H_5 + 2KOH = C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2K\\[2]CO_2K\end{cases} + C_2H_5NH_2.$$

7d) Durch Spaltung der Dialkylaminschwefelsäuren $HO.SO.NR_2$, die man neben Benzolsulfochlorid mit Chlorsulfonsäure aus Benzolsulfodialkylamid $C_6H_5SO_2NR_2$ erhält (C. 1900 I, 524).

8. Durch Destillation von Amin- oder Amidosäuren, namentlich mit Baryt:

$$CH_3CH\begin{cases}CO_2H\\NH_2\end{cases} = CH_3CH_2NH_2 + CO_2$$

Alanin — Aethylamin.

9. Auf der Spaltung der secundären und tertiären aromatischen p-Nitrosoamine mit Alkalilauge in Salze des *Nitrosophenols* (s. d.) und Amine beruht eine Bildungsweise primärer und secundärer Amine: p-Nitrosodimethylanilin gibt Dimethylamin:

$$NO[4]C_6H_4[1]N(CH_3)_2 + KOH = NH(CH_3)_2 + NO[4]C_6H_4[1]OK.$$

10. Umwandlung der Monocarbonsäureamide durch Behandlung mit Brom und Alkalilauge in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Amine (A. W. Hofmann, B. **18**, 2734; **19**, 1822).

Diese Reaction bildet ein Zwischenglied beim Abbau der gesättigten Monocarbonsäuren, denn man kann die primären Amine in Alkohole und diese durch Oxydation in Carbonsäuren umwandeln, die um ein Kohlenstoffatom ärmer sind als die Fettsäuren, von deren Amid man ausging.

Die Reaction verläuft in zwei Phasen, indem zunächst das »*Bromamid*« der Fettsäure entsteht, welches alsdann in das primäre Amin übergeht:

$$C_2H_5CONH_2 + Br_2 + KOH = C_2H_5CONHBr + KBr + H_2O$$
$$C_2H_5CONHBr + 3KOH = C_2H_5NH_2 + KBr + CO_3K_2 + H_2O.$$

Wendet man auf 1 Mol. Brom 2 Mol. des Amides an, so entstehen *gemischte Harnstoffe* (s. d.), aus Acetamid Acetylmonomethylharnstoff.

Die Amide der Fettsäuren mit mehr als 5 C-Atomen liefern neben den Aminen zugleich in steigender Menge auch Nitrile der nächst niederen Säuren: $C_8H_{17}.CO.NH_2$ gibt $C_7H_{15}.CN$. Führt man dagegen die höheren Säurebromamide oder Säurechloramide mit Natriummethylat in die entsprechenden Urethane über und verseift die letzteren, so erhält man die höheren primären Amine in guter Ausbeute (B. **30**, 898; C. 1899 II, 363).

11. Aus Säureaziden und Alkohol. Man esterificirt die entsprechende Säure, ersetzt mittelst Hydrazinhydrat Oxaethyl durch ($NH.NH_2$), verwandelt das Säurehydrazid $R.CO.NH.NH_2$ mittelst salpetriger Säure in das Azid $R.CO.N_3$, kocht letzteres mit Wasser oder Alkohol und spaltet aus dem entstehenden Harnstoff oder Urethan durch concentrirte Salzsäure die betreffende alkylirte Base ab (Curtius, B. **27**, 779; **29**, 1166):

$$R.CO.N_3 \xrightarrow{C_2H_5OH} R.NHCOOC_2H_5 \xrightarrow{HCl} R.NH_2.$$

Eigenschaften und Umwandlungen der Amine.

Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich. Die niedrigeren sind in Wasser sehr leicht lösliche Gase von

ammoniakalischem Geruch, die sich vom Ammoniak durch ihre Brennbarkeit unterscheiden, eine Eigenschaft, durch welche Würtz auf das Aethylamin aufmerksam wurde (B. **20**, R. 928). Die höheren sind Flüssigkeiten und in Wasser leicht löslich; nur die höchsten sind schwer löslich. Sehr viele Amine haben die Fähigkeit, unter bedeutender Temperaturerhöhung mit Wasser Hydrate zu bilden, die man mit Potasche trocknen kann. Die meist öligen Hydrate enthalten für jedes Stickstoffatom ein Molecül Wasser, das ihnen erst durch Kalihydrat entzogen wird (B. **27**, R. 579) oder durch Destillation über entwässertem Barythydrat. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direct zu Salzen, die sich von den Ammoniaksalzen durch ihre Löslichkeit in Alkohol unterscheiden. Mit einigen Metallchloriden bilden sie den Ammoniumdoppelsalzen ganz ähnliche Verbindungen, wie

$[N(CH_3)H_3Cl]_2PtCl_4$ $N(CH_3)H_3Cl.AuCl_3$ $[N(CH_3)_3HCl]_2HgCl_2$.

Auch in den Alaunen, Cuprammoniumsalzen und anderen Verbindungen kann das Ammoniak durch Amine vertreten werden.

Die Basicität der Amine ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der eintretenden Alkyle (J. pr. Ch. [2] **33**, 352).

Die Reactionsfähigkeit der primären und secundären Amine gegenüber den tertiären Aminen beruht auf der Ersetzbarkeit der nicht durch Alkoholradicale substituirten Ammoniakwasserstoffatome, wodurch sich die primären und secundären Amine bei vielen Reactionen ähnlich wie Ammoniak verhalten.

Ein primäres Amin lässt sich von einem secundären und dieses von einem tertiären Amine dadurch unterscheiden, dass man das Amin abwechselnd mit Jodmethyl und Kalilauge behandelt, bis sämtliche etwa vorhandenen Ammoniakwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Ob und wie viele Methylgruppen eingetreten sind, erfährt man am bequemsten durch Analyse der Platinchloriddoppelverbindungen der Base vor und nach der Einwirkung von Jodmethyl. Sind zwei Methylgruppen eingetreten, so war das Amin ein primäres, ist eine Methylgruppe eingetreten, ein secundäres, blieb die Base unverändert, so war sie ein tertiäres Amin.

Aus den Alkylammoniumhaloïden, z. B. aus den Methylammoniumchlorhydraten, können durch Destillation die tertiären, secundären und primären Amine gewonnen werden:

$$N(CH_3)_4Cl = CH_3Cl + N(CH_3)_3$$
$$N(CH_3)_3HCl = CH_3Cl + NH(CH_3)_2$$
$$N(CH_3)_2H_2Cl = CH_3Cl + NH_2CH_3.$$

Technisch wird so Methylchlorid (S. 160) aus Trimethylamin bereitet.

Die primären und secundären Amine zeigen folgende Reactionen:

1. Mit Säureestern setzen sich die primären und secundären Amine ähnlich wie Ammoniak um unter Bildung von mono- und dialkylirten Säureamiden (s. d.) und Alkoholen. Auf das Verhalten gegen Oxalsäurediaethylester begründete A. W. Hofmann ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (B. 8, 760).

Man behandelt das Gemenge der trockenen Basen mit Oxalsäurediaethylester, wodurch das primäre Amin, z. B. Methylamin, in *Dimethyloxamid* übergeführt wird, das in heissem Wasser löslich ist; Dimethylamin bildet den *Ester* der *Dimethyloxaminsäure* (vgl. Oxalsäureverbindungen), während Trimethylamin unverändert bleibt:

$$2NH_2(CH_3) + \begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CONH.CH_3\\CONH.CH_3\end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

Oxalsäurediaethylester — Dimethyloxamid

$$NH(CH_3)_2 + \begin{matrix}COO.C_2H_5\\COO.C_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}COO.C_2H_5\\CON(CH_3)_2\end{matrix} + C_2H_5OH$$

Dimethyloxaminsäureester.

Destillirt man nun das Reactionsproduct, so geht das unveränderte Trimethylamin über. Aus dem Rückstand wird durch Wasser Dimethyloxamid ausgezogen, das bei der Destillation mit Kalilauge in Methylamin und oxalsaures Kalium zerfällt:

$$\begin{matrix}CONH.CH_3\\CONH.CH_3\end{matrix} + 2KOH = C_2O_4K_2 + 2NH_2(CH_3).$$

Aus dem rückständigen, in Wasser unlöslichen Dimethyl-oxaminsäureester wird durch Destillation mit Kalilauge Dimethylamin erhalten:

$$\begin{matrix}COO.C_2H_5\\CON(CH_3)_2\end{matrix} + 2KOH = C_2O_4K_2 + NH(CH_3)_2 + C_2H_5OH.$$

Man kann auch das Verhalten der primären und secundären Amine gegen Formaldehyd zur Trennung derselben voneinander verwenden (B. 29, R. 520).

2a) Mit einer Reihe von reactionsfähigen Metalloïdchloriden, Metalloïdoxy- und Metalloïdsulfochloriden, also Chloriden anorganischer Säuren setzen sich die secundären aliphatischen Amine, z. B. Diaethylamin (auch Piperidin s. d. Band II) glatt um unter Ersatz von allen oder von einem Chloratom durch den Dialkylaminrest. Es entstehen dialkylsubstituirte Säureamide (B. 29, 710).

Hervorzuheben ist, dass Thionylchlorid in primären Aminen die beiden Ammoniakwasserstoffatome durch den Thionylrest ersetzt unter Bildung von *Thionylaminen* (S. 193), alkylirten Imiden der schwefligen Säure (Michaelis), die zu dem Schwefeldioxyd in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Isocyansäureester zu dem Kohlendioxyd.

Nitrosylchlorid NOCl gibt mit primären Aminen unter Bildung von Wasser und N_2: ***Alkylchloride*** mit secundären Aminen: Nitrosamine (C. 1898 II, 887).

Die folgende Zusammenstellung gibt am Beispiel des Diaethylamins eine Uebersicht über diese Reactionen:

SCl, SCl	→ $S{-}N(C_2H_5)_2$, $S{-}N(C_2H_5)_2$	Dithiodiaethylamin
SCl_2	→ $S<^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}$	Monothiodiaethylamin
$SOCl_2$	→ $SON(C_2H_5)$	Thionylaethylamin
	→ $SO<^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}$	Thionyldiaethylamin
SO_2Cl_2	→ $SO_2<^{N(C_2H_5)_2}_{N(C_2H_5)_2}$	Sulfuryl- oder Sulfodiaethylamin
NOCl	→ $NO.N(C_2H_5)_2$	Nitrosodiaethylamin
PCl_3	→ $PCl_2N(C_2H_5)_2$	Diaethylaminchlorphosphin
$POCl_3$	→ $POCl_2N(C_2H_5)_2$	Diaethylaminoxychlorphosphin
	→ $PO[N(C_2H_5)_2]_3$	Tri-diaethylaminphosphinoxyd
$PSCl_3$	→ $PSCl_2N(C_2H_5)_2$	Diaethylaminsulfochlorphosphin
BCl_3	→ $BCl_2N(C_2H_5)_2$	Diaethylaminchlorborin
$SiCl_4$	→ $SiCl_3N(C_2H_5)_2$	Diaethylaminchlorsilicin.

2b) **Mit organischen Säurechloriden z. B. Acetylchlorid setzen sich die primären und secundären Amine wie Ammoniak um, indem mono- und dialkylirte Säureamide entstehen.**

Dabei unterscheiden sich die primären von den secundären Aminen durch die doppelt so grosse Geschwindigkeit der Reaction.

Mit Hilfe von Benzolsulfochlorid $C_6H_5.SO_2Cl$ kann man die primären, secundären und tertiären Basen voneinander trennen. Mit tertiären Aminen reagirt Benzolsulfochlorid nicht, mit secundären Aminen bildet es unter Mitwirkung von Alkalilaugen in Alkalien unlösliche Dialkylphenylsulfamide $C_6H_5SO_2N(R_2)$, mit primären Aminen in Alkalien lösliche Monalkylphenylsulfamide $C_6H_5SO_2NHR$ (B. **23**, 2962). Man hat dabei einen Ueberschuss von Benzolsulfochlorid zu vermeiden, weil sich sonst mit je einem Molecül des primären Amins zwei Benzolsulfochlorid-Molecüle umsetzen unter Bildung ebenfalls in Alkali unlöslicher Verbindungen der Form $(C_6H_5SO_2)_2N.R$ (C. 1897 II, 848).

2c) Aehnlich verhalten sich die primären und secundären Amine zu 2,4-Dinitrobrombenzol und Pikrylchlorid oder 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (B. 18, R. 540).

3. Mit manchen anorganischen und den organischen Säureanhydriden, z. B. Schwefeltrioxyd, Essigsäureanhydrid, vereinigen sich die primären und die secundären Amine zu Aminsäuren und setzen sich um zu Säureamiden.

4. Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Amine gegen

salpetrige Säure. Die primären Amine werden durch salpetrige Säure zum Theil in die entsprechenden Alkohole übergeführt (S. 125):

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O;$$

eine Reaction, die der Zersetzung von Ammoniumnitrit in Wasser und Stickstoff entspricht.

$$NH_3 + NO.OH = H_2O + N_2 + H_2O.$$

Manchmal entstehen aber auch isomere, z. B. statt der erwarteten secundären: tertiäre Alkohole (B. **24**, 3350); vgl. weiter oben (S. 188) die Wirkung von Nitrosylchlorid NOCl auf primäre Amine.

Die secundären Amine werden durch salpetrige Säure in *Nitrosoamine* übergeführt (S. 194):

$$(CH_3)_2NH + NO.OH = (CH_3)_2N.NO + H_2O,$$

Nitrosodimethylamin

während die tertiären Amine unverändert bleiben oder Zersetzungen erleiden. Es können diese Reactionen auch zur Trennung der Amine benutzt werden, wobei allerdings die primären Amine verloren gehen.

5. Ein anderes Verfahren zur theilweisen Trennung der Amine beruht auf ihrem verschiedenen Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff. Digerirt man die freien Basen (in Wasser, Alkohol oder Aether gelöst) mit CS_2, so bilden die primären und secundären Amine Salze der Alkyldithiocarbaminsäure (s. diese), während die tertiären unverändert bleiben und abdestillirt werden können. Kocht man den Rückstand mit $HgCl_2$ oder $FeCl_3$, so wird ein Theil des primären Amins aus der Verbindung als *Senföl* abgeschieden (A. W. Hofmann, B. **8**, 105, 461; **14**, 2754; **15**, 1290).

6. Besonders charakteristisch für die primären Amine ist ihre Fähigkeit *Carbylamine* zu bilden (s. d.), die leicht durch den Geruch erkannt werden können (A. W. Hofmann, B. **8**, 767).

7. Durch Einwirkung von Cl, Br, J allein, oder bei Anwesenheit von Alkalilauge entstehen aus primären und secundären Aminen: Alkylhalogenamine (S. 192).

8. Durch Wasserstoffsuperoxyd werden die secundären Alkylamine zu Dialkylhydroxylaminen, die tertiären zu Trialkylaminoxyden oxydirt (B. **24**, 2499). Beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung werden die Amine allmählich zu den entsprechenden Aldehyden und Säuren unter Abspaltung von Ammoniak oxydirt (B. **8**, 1237).

9. Durch Bromcyan werden die tertiären Trialkylamine zu Dialkylcyanamiden verwandelt, aus denen man secundäre Amine gewinnen kann. Diese Reaction gestattet daher einen Abbau der tertiären zu secundären Aminen (B. **33**, 1438).

a) Amine und Ammoniumbasen mit gesättigten Alkoholradicalen.

1. **Primäre Amine.** **Methylamin** $CH_3.NH_2$ findet sich in *Mercurialis perennis* und *annua*, im Knochenöl und im Holzdestillat.

Es entsteht aus Isocyansäuremethylester (S. 184), durch Reduction von Chlorpikrin $CCl_3(NO_2)$ und Cyanwasserstoff, durch Zersetzung verschiedener natürlicher Alkaloïde, wie *Theïn, Kreatin, Morphin.* Am besten gewinnt man es aus Acetbromamid beim Erwärmen mit Kalilauge (S. 185).

Es ist ein farbloses, ammoniakähnlich riechendes Gas, das sich in der Kälte zu einer bei —6° kochenden Flüssigkeit condensirt. Es unterscheidet sich vom Ammoniak durch seine Brennbarkeit an der Luft sowie dadurch, dass seine wässerige Lösung die Oxyde von Kobalt, Nickel und Cadmium nicht löst. Bei 12° lösen sich 1150 Volume des Gases in 1 Vol. Wasser. Wasserfreies ClLi absorbirt beträchtliche Mengen von Methylamin (C. 1898 II. 970), das sich auch mit ClAg zu $CH_3NH_2.AgCl$ vereinigt (C. 1897 I, 1156).

Methylammoniumchlorid, F. 210°, **Methylammoniumpikrat**, schwer löslich, F. 207°.

Aethylamin $C_2H_5NH_2$ ist eine bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gew. 0,696 bei 8°, die bei 18° kocht und bei —84° schmilzt (B. **33**, 638). Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen.

Es verdrängt Ammoniak aus den Ammoniumsalzen, verhält sich sonst dem Ammoniak ganz ähnlich, löst aber im Ueberschuss Aluminiumoxydhydrat wieder auf. Mit mässig erhitztem Kalium setzt es sich zu Kaliumaethylamid C_2H_5NHK um (C. 1897 I, 1157).

Propylamin $C_3H_7.NH_2$ kocht bei 49°. **Isopropylamin** $C_3H_7.NH_2$ aus Dimethylacetoxim $(CH_3)_2C{:}N.OH$ (S. 184), kocht bei 32° (B. **20**, 505).

Die höheren Alkylamine mit ungerader Zahl der Kohlenstoffatome werden am leichtesten aus den Nitrilen der Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CN$ gewonnen (S. 184; B. **22**, 812). Die Alkylamine mit gerader Zahl der Kohlenstoffatome gewinnt man aus den Säurecamiden (S. 185; B. **21**, 2486).

n-**Butylamin** $C_4H_9.NH_2$, Kp. 76°; **Isobutylamin** aus Gährungsbutylalkohol, Kp. 68°. **Tertiärbutylamin, Trimethylcarbinamin**, Kp. 43°. **Normalamylamin** $C_5H_{11}.NH_2$, Kp. 103°. **Isoamylamin**, Kp. 95°, durch Destillation von Leucin mit Kalilauge erhalten, mischt sich mit Wasser und brennt mit leuchtender Flamme. [1,1-**Dimethyl-3-aminobutan**] $(CH_3)_3C.CH(NH_2).CH_3$ Kp. 103°, aus Pinakolinoxim (C. 1899 II, 474). **Diaethylcarbinamin** $(C_2H_5)_2CH.NH_2$, Kp. 90°, **Di-n-propylcarbinamin** $(C_3H_7)_2CH.NH_2$, Kp. 130°, **Diisobutylcarbinamin** $(C_4H_7)_2CHNH_2$, F. 166°, entstehen aus den entsprechenden Ketoximen durch Reduction mit Natrium und Alkohol (B. **27**, R. 200). **Normal-nonylamin** $C_9H_{19}.NH_2$, Kp. 195°, ist in Wasser schon schwer löslich. n-**Undecylamin** $CH_3[CH_2]_{10}NH_2$, F. 15°, Kp. 232°. n-**Pentadecylamin** $CH_3[CH_2]_{12}NH_2$, Schmp. 36°, Kp. 299°, (C. 1899 II, 363) aus den entsprechenden Chloramiden s. S. 185.

2. **Secundäre Amine.** Die secundären Amine werden auch als Imidbasen bezeichnet. Einfache secundäre Amine: **Dimethylamin** $NH(CH_3)_2$, am leichtesten aus Nitrosodimethylanilin (S. 185) oder Dinitrodimethylanilin (A. **222**, 119) mit Kalilauge zu erhalten, ist ein in Wasser leicht lösliches Gas, condensirt sich in der Kälte zu einer Flüssigkeit, die bei 7,2° kocht.

Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$ ist eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, die bei 56° kocht. Sein HCl-Salz schmilzt bei 176°, sein Pikrat bei 155° (B. 29, R. 590).

Di-n-propylamin, Kp. 110°. **Diisopropylamin**, Kp. 84° (B. 22, R. 343). Gemischte sec. Amine entstehen nach den Bildungsweisen 3a und 3b. **Methylaethylamin**, Kp. 35°. **Methyl-n-propylamin**, Kp. 63°. **Methyl-n-butylamin**, Kp. 91°. **Methyl-n-heptylamin**, Kp. 171° (B. 29, 2110).

3. Tertiäre Amine. Die tertiären Amine werden auch als Nitrilbasen bezeichnet zum Unterschied von den *Alkylcyaniden* oder *Säurenitrilen*. **Trimethylamin** $N(CH_3)_3$, isomer mit *Aethylmethylamin* $C_2H_5.NH.CH_3$ und den beiden Propylaminen $C_3H_7.NH_2$, ist in der Häringslake enthalten und entsteht aus *Betaïn* (s. d.). Man gewinnt es im Grossen aus der Häringslake und durch Destillation von Melasseschlempe. Es bildet eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die bei 3,5° kocht. Der Geruch der Häringslake ist dem Trimethylamin eigen. Sein Chlorhydrat schmilzt bei 271—275°, sein schwer lösliches Pikrat bei 216° (B. 29, 590).

Triaethylamin $N(C_2H_5)_3$ kocht bei 89° und ist in Wasser wenig löslich. Es entsteht auch beim Erhitzen von Isocyansäure-aethylester mit Natriumalkoholat: $CO{:}N.C_2H_5 + 2C_2H_5.ONa = N(C_2H_5)_3 + CO_3Na_2$.

4. Tetraalkylammoniumbasen. Während es nicht gelingt, das Ammoniumhydroxyd sowie Mono-, Di-, Trialkylammoniumhydroxyde darzustellen, erhält man aus den durch Addition der Alkyljodide an tertiäre Amine entstehenden Tetraalkylammoniumjodiden durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylammoniumhydroxyde:

$$N(C_2H_5)_4J + (AgOH) = N(C_2H_5)_4.OH + AgJ.$$

Diese Ammoniumhydroxyde verhalten sich ähnlich wie Kalium- oder Natriumhydroxyd. Sie besitzen eine stark alkalische Reaction, verseifen Fette und sind an der Luft zerfliesslich. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum können sie krystallisirt erhalten werden. Mit den Säuren bilden sie Ammoniumsalze, die meist gut krystallisiren.

Bei starkem Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohole oder deren Zersetzungsproducte (C_nH_{2n} und H_2O):

$$N(C_2H_5)_4.OH = N(C_2H_5)_3 + C_2H_4 + H_2O,$$

eine Reaction, die besondere Bedeutung erlangte durch die Verwendung zur Aufspaltung ringförmiger Basen (s. Piperidin oder Pentamethylenimid).

Tetramethylammoniumjodid oder **Tetramethyliumjodid** $N(CH_3)_4J$ und **Tetraaethylammoniumjodid** oder **Tetraethyliumjodid** $N(C_2H_5)_4J$, aus Trimethylamin und Jodmethyl beziehungsweise Triaethylamin

und Jodaethyl entstehend, bilden aus Wasser oder Alkohol krystallisirt weisse Prismen. **Tetramethyliumhydroxyd** $N(CH_3)_4OH$ und **Tetraethyliumhydroxyd** $N(C_2H_5)_4OH$, zerfliessliche Nadeln von stark alkalischer Reaction, entstehen aus den entsprechenden Jodiden durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd.

Jodadditionsproducte. $(C_2H_5)_4NJ.J_2$, $(C_2H_5)_4NJ.2J_2$ und noch mehr Jodmolecüle enthaltende Additionsproducte entstehen durch Fällung der wässerigen Lösung der Tetraalkyliumjodide, z. B. des Tetraethyliumjodides mit Jod.

Von den zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen sei nur die folgende noch erwähnt:

Dimethyl-diaethyl-ammoniumjodid $(CH_3)_2(C_2H_5)_2NJ$ ist aus Dimethylamin und Aethyljodid, wie auch aus Diaethylamin und Methyljodid erhalten worden, entsprechend den Bildungsformeln:

$$(CH_3)(CH_3)(C_2H_5)N.C_2H_5J \quad \text{und} \quad (C_2H_5)(C_2H_5)(CH_3)N.CH_3J.$$

Die so erhaltenen Körper sind identisch (A. **180**, 173). Es sprechen diese Thatsachen, sowie auch die Existenz und Eigenschaften des Tetraalkylammoniumhydroxydes dafür, dass die Ammoniumverbindungen nicht Molecularverbindungen sind, sondern wahre atomistische Verbindungen darstellen.

Ueber die Gleichartigkeit oder Ungleichartigkeit der fünf Valenzen des Stickstoffs in den Ammoniumverbindungen vgl. Le Bel, B. **23**, R. 147. Ueber Dissymmetrie tetraalkylirter Ammoniumverbindungen mit vier verschiedenen einwerthigen Alkoholradicalen siehe B. **24**, R. 441; **32**, 3508; **33**, 1003.

b) Ungesättigte Amine und Ammoniumbasen.

Vinylamin $CH_2{=}CH.NH_2$ ist noch nicht dargestellt, die früher dafür gehaltene Verbindung ist *Aethylenimid* $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!NH$.

Trimethylvinylammoniumhydroxyd oder **Neurin** $CH_2{=}CH.N(CH_3)_3OH$ wird im Anschluss an das Glycol bei Cholin (s. d.) abgehandelt, mit dem es genetisch eng verknüpft ist.

Allylamin $CH_2{=}CH.CH_2NH_2$, aus Senföl (s. d.) am besten durch Kochen mit 20procentiger Salzsäure dargestellt (B. **30**, 1124), kocht bei 58°.

Isoallylamin, *Propenylamin* $CH_3CH{=}CHNH_2$, Kp. 67°, aus β-Brompropylamin mit Kalilauge (B. **29**, 2747).

Undecenylamin $C_{11}H_{21}NH_2$, Kp. 239° und höhere Homologe s. B. **33**, 3580.

Dimethylpiperidin, Pentallyldimethylamin $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2$, Kp. 117—118°, Aufspaltungsproduct des Piperidins (s. d.). Dieses und analoge Basen addiren HCl und liefern beim Erhitzen Ammoniumchloride von Pyrrolidinbasen (A. **278**, 1).

Propargylamin $CH{\equiv}C{-}CH_2NH_2$, aus dem Dibromallylamin $CH_2Br.CHBr.CH_2NH_2$ durch alkoholisches Kali dargestellt, ist in freiem Zustand wahrscheinlich ein Gas und konnte nur in alkoholischer Lösung oder in Gestalt von Salzen erhalten werden (B. **22**, 3080).

c) **Alkylhalogenamine.** Dieselben stehen zu NCl_3, NJ_3 in derselben Beziehung wie die Alkylamine zu NH_3; man kann die Alkylchlor- und die Alkylbromamine auch als Amide der unterchlorigen und der unterbromigen Säure auffassen. Derartige Verbindungen werden erhalten durch Einwirkung von Cl, Br, J allein oder bei Gegenwart von Alkalilauge auf primäre und

secundäre Amine (B. **8**, 1470; **9**, 146; **16**, 558; **23**, R. 386; A. **230**, 222), sowie durch Umsetzung von *Acetdibromamid* (s. d.) mit Aminen. Beim Verseifen liefern sie unterchlorige, unterbromige und unterjodige Säure (B. **26**, 985).
$CH_3CH_2CH_2NH_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NHCl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2NCl_2$
$(CH_3CH_2CH_2)_2NH \longrightarrow (CH_3CH_2CH_2)_2NCl.$

Die primären Monohalogenamine sind unbeständiger als die Dihalogenamine und die secundären Halogenamine. **Methyldijodamin** CH_3NJ_2 granatroth. **Dimethyljodamin** $(CH_3)_2NJ$ schwefelgelb. **Aethyldichloramin** $C_2H_5NCl_2$, Kp. 88°, stechend riechendes, unbeständiges Oel (B. **32**, 3582). **Propylchloramin** C_3H_7NHCl nicht unzersetzt flüchtig. **Propyldichloramin** $C_3H_7NCl_2$, Kp. 117°, gelbes Oel. **Dipropylchloramin** $(C_3H_7)_2NCl$, Kp. 143° u. a. m. (B. **8**, 1470; **9**, 146; **16**, 558; **23**, R. 386; **26**, R. 188; A. **230**, 222).

Secundäre Chloramine spalten mit Alkalien Salzsäure ab und gehen in Alkylimide von Aldehyden über, die durch Säuren unter Wasseraufnahme ein primäres Amin neben einem Aldehyd liefern:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH_2\\(CH_3)_2CH.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NCl \xrightarrow{KOH} \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CH\\(CH_3)_2CH.CH_2\end{matrix}\!\!>\!N \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CHO\\(CH_3)_2CH.CH_2NH_2.\end{matrix}$$

Diese Reaction kann zur Erkennung secundärer Amine benutzt werden (C. 1897 I, 745).

Die Dibromide der höheren primären Alkylamine geben mit Alkalien *Nitrile*.

d) **Schwefelhaltige Abkömmlinge der Alkylamine.**

1. **Thiodialkylamine,** *Thiotetralkyldiamine* entstehen durch Einwirkung von SCl_2 auf Dialkylamine in Ligroïnlösung. **Thiodiaethylamin** $S[N(C_2H_5)_2]_2$, Kp. 87° (19 mm), (B. **28**, 575).

2. **Dithiotetralkylamine,** *Dithiotetralkyldiamine* bilden sich bei der Einwirkung von S_2Cl_2 auf in Aether gelöste Dialkylamine. **Dithiodimethylamin** $S_2[N(CH_3)_2]_2$, Kp. 82°, (22 mm). **Dithiodiaethylamin,** Kp. 137° (29 mm). (B. **28**, 166).

3. **Alkyl-Thionylamine,** alkylirte Imide der schwefligen Säure, entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid (1 Mol.) auf ein primäres Amin (3 Mol.) in ätherischer Lösung (Michaelis A. **274**, 187):

$$3CH_3NH_2 + SOCl_2 = CH_3N{=}SO + 2CH_3NH_2.HCl.$$

Die niedrig kochenden Glieder der Reihe sind an der Luft rauchende, stehend riechende Flüssigkeiten. Mit Wasser setzen sie sich in SO_2 und das primäre Amin um. **Thionylmethylamin** CH_3NSO, Kp. 58—59°. **Thionylaethylamin,** Kp. 70—75°. **Thionylisobutylamin** $(CH_3)_2CH.CH_2N{:}SO$, Kp. 117°.

4. **Thionyldialkylamine,** *Thionyltetralkyldiamine* werden durch Einwirkung von Thionylchlorid auf die ätherische Lösung von Dialkylaminen erhalten. **Thionyldiaethylamin** $OS[N(C_2H_5)_2]_2$, Kp. 118° (27 mm), entspricht in seiner Zusammensetzung dem Tetraaethylharnstoff (B. **28**, 1016).

5. **Thionaminsäuren** sind die Einwirkungsproducte von SO_2 auf primäre Amine: $C_2H_5NH.SO_2H$ **Aethylthionaminsäure,** weisses hygroscopisches Pulver.

6. **Alkyl-Sulfamide** und **Alkyl-Sulfaminsäuren.** Durch Einwirkung von Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 auf die freien secundären Amine entstehen Sulfamide, wie $SO_2\!<\!\begin{matrix}N(CH_3)_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}$, während mit den HCl-Salzen der secundären Amine Chloride $SO_2\!<\!\begin{matrix}NR_2\\Cl\end{matrix}$ gebildet werden, die sich mit Wasser zu Sulfaminsäuren $SO_2\!<\!\begin{matrix}NR_2\\OH\end{matrix}$ umsetzen (A. **222**, 118). In ähnlicher Weise

wirkt auch SO_3 auf primäre und secundäre Amine unter Bildung von Mono- und Dialkylsulfaminsäuren (B. **16**, 1265).

e) **Nitrosamine.** Alle basischen secundären Amine (Imide) wie $(CH_3)_2NH$ und $(C_2H_5)_2NH$ sind befähigt, durch Ersetzung des Wasserstoffes der Imidgruppe Nitrosoamine zu bilden. Man gewinnt sie entweder aus den freien Imiden durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Lösungen in Wasser, Aether oder Eisessig oder aus den Salzen mittelst Kaliumnitrit beim Erwärmen in wässeriger und saurer Lösung (s. S. 189 und B. **9**, 111). Sie bilden meist ölige, gelbe Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, unzersetzt destilliren und auch mit Wasserdampf flüchtig sind. Durch Alkalien und Säuren werden sie meist nicht verändert, mit Phenol und Schwefelsäure geben sie die Nitrosoreaction. Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung bilden sie die Hydrazine (S. 195). Durch Kochen mit Salzsäure werden sie in salpetrige Säure und Dialkylamine gespalten.

Dimethylnitrosamin, *Nitrosodimethylin* $(CH_3)_2N.NO$, Kp. 148°; **Diaethylnitrosamin,** *Nitrosodiaethylin*, Kp. 177° u. a. m.

f) **Nitramine.** Die Monalkylnitramine entstehen durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf amidartige Derivate der primären Amine, z. B. auf deren Urethane oder Oxamide und darauf folgende Spaltung mittelst Ammoniak (B. **18**, R. 146; **22**, R. 295; C. 1898 I, 373).

$CH_3NHCO_2CH_3 \longrightarrow CH_3N(NO_2)CO_2CH_3 \longrightarrow CH_3NH.NO_2$ od. $CH_3.N:NOOH$.

Ein Wasserstoffatom der Monalkylnitramine ist durch Alkalimetall vertretbar, sie sind Säuren, denen vielleicht die zweite Formel RN:NOOH eher zukommt als die erste Formel. In den Alkalisalzen ist ebenso wie in den Alkalisalzen der Nitramine das Metall an Sauerstoff gebunden, sie sind nach der Formel R.N:NOOMe zusammengesetzt. Durch Umsetzung der Alkylnitraminkaliumverbindungen mit Halogenalkylen entstehen die einfachen und die gemischten Dialkylnitramine. Durch Reduction der Dialkylnitramine mit Essigsäure und Zinkstaub entstehen asym. Dialkylhydrazine.

Methylnitramin $CH_3NH.NO_2$, Fp. 38°. **Aethylnitramin,** Fp. 3°. **Propylnitramin,** Kp. 128° (40 mm). Aethylnitramin-Kalium gibt mit Jodmethyl: N-Methylaethylnitramin (s. w. u.), das Silbersalz: **O-Methylaethylisonitramin** $C_2H_5.N:NO_2CH_3$, Kp. 37° (20 mm) (C. 1898 I, 374). **Butylnitramine** s. B. **28**, R. 1058.

Einfache N-Dialkylnitramine: **Dimethylnitramin** $(CH_3)_2N.NO_2$, Fp. 58°, Kp. 187°, bildet sich auch neben einem Isomeren vom Kp. 112° bei der Destillation von Monomethylnitramin (B. **29**, R. 910), sowie beim Behandeln von Dimethylamin und Salpetersäure mit Essigsäureanhydrid (B. **28**, 402), aus Monomethylnitramin mit Kaliumnitrit (C. 1898 II, 477), und mit Diazomethan (B. **30**, 646). **Diaethylnitramin,** Kp. 206°. **Dipropylnitramin,** Kp. 77° (10 mm). Gemischte Nitramine: **Methylaethylnitramin,** Kp. 190°. **Methylpropylnitramin,** Kp. 115° (40 mm). **Methylbutylnitramin,** F. +0.5° (B. **29**, R. 424). Bei der Zersetzung gemischter gesättigter, aliphatischer Nitramine durch Alkali ensteht neben Nitrit das Amin des schwereren und der Aldehyd des leichteren an N gebundenen Radicals (C. 1898 II, 968). **Methylallylnitramin,** Kp. 95° (18 mm), entsteht aus Methylnitraminkalium und Allylbromid neben einer isomeren, bei 51° (18 mm) kochenden Verbindung.

g) **Alkylhydrazine.**

Wie die Amine vom Ammoniak, so leiten sich die Hydrazine von dem Hydrazin oder Diamid $H_2N.NH_2$, einem Analogon

des flüssigen Phosphorwasserstoffs $H_2P.PH_2$ ab. Schon lange bevor das freie Hydrazin aus der *Diazoessigsäure* (s. d.) dargestellt worden war, kannte man Derivate desselben, von denen namentlich die von E. Fischer entdeckten aromatischen Hydrazine eine hohe Bedeutung beanspruchen (s. Phenylhydrazin $C_6H_5NH.NH_2$).

Die Monoalkylhydrazine entstehen aus den Monoalkylharnstoffen $NH_2.CO.NH.R$ und den symmetrischen Dialkylharnstoffen $CO(NHR)_2$ durch Umwandlung in ihre Nitrosoverbindungen und deren Reduction zu Hydrazinen der Harnstoffe:

$$\begin{matrix} CH_3.NH \\ CH_3.NH \end{matrix}\!\!>\!CO \quad \text{gibt} \quad \begin{matrix} CH_3.NH \\ CH_3.N \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CO \\ NO \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3.NH \\ CH_3.N \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CO \\ NH_2 \end{matrix}.$$

Letztere zerfallen, ähnlich allen Harnstoffverbindungen, beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in CO_2, Alkylamin und Alkylhydrazin. Ferner entstehen sie durch Reduction der Nitroalkylamine, durch Alkyliren von Hydrazinhydrat mittelst Jodalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen (B. **34**, 3268). Die Monoalkylhydrazine reduciren Fehling'sche Lösung in der Kälte, die Dialkylhydrazine erst in der Wärme, wodurch sie sich von den Aminen unterscheiden, denen sie sonst in ihren Eigenschaften sehr gleichen.

Methylhydrazin $CH_3.NH.NH_2$ ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 87° kocht, nach Methylamin riecht und an der Luft durch Wasseraufnahme raucht (B. **22**, R. 670). **Aethylhydrazin** $C_2H_5.NH.NH_2$ kocht bei 100°.

Durch Einwirkung von pyroschwefelsaurem Kalium auf Aethylhydrazin entsteht das Kaliumsalz der Aethylhydrazinsulfosäure $C_2H_5.NH{-}NH.SO_3K$, welches durch Quecksilberoxyd zu dem Kaliumsalz der Diazoaethansulfonsäure $C_2H_5.N{=}N.SO_3K$ oxydirt wird.

s-Dialkylhydrazine entstehen aus den entsprechenden Diformylverbindungen, den Einwirkungsproducten von Jodalkylen auf Diformylhydrazinblei, durch Erhitzen mit Salzsäure. s-**Diaethylhydrazin** $C_2H_5NH{-}NHC_2H_5$, Kp. 85° (B. **27**, 2279).

Die as-Dialkylhydrazine, wie $(CH_3)_2N.NH_2$, entstehen aus den Nitrosoaminen (S. 194) und Dialkylnitraminen (B. **29**, R. 424) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer und wässeriger Lösung:

$$(CH_3)_2N.NO + 4H = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O.$$

as-**Dimethylhydrazin** $(CH_3)_2N.NH_2$ und as-**Diaethylhydrazin** sind bewegliche Flüssigkeiten, von ammoniakalischem Geruch, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Ersteres kocht bei 62°, letzteres bei 97°. **Thionyldiaethylhydrazin** $(C_2H_5)_2N.NSO$, Kp. 73° (20 mm) (B. **26**, 310).

Das Diaethylhydrazin verbindet sich mit Aethyljodid zu einem Körper, welcher als das Ammoniumjodid $(C_2H_5)_3\overset{V}{N}\!\!<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ J \end{matrix}$ aufzufassen ist, da er durch Alkalien nicht zerlegt wird und mit feuchtem Silberoxyd ein stark alkalisches Ammoniumhydroxyd bildet. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink- und Schwefelsäure) zerfällt das Jodid in Triaethylamin, Ammoniak und Jodwasserstoff. Auch diese Reaction spricht dafür, dass die Ammoniumkörper atomistische Verbindungen eines fünfwerthigen Stickstoffs darstellen (A. **199**, 318).

h) **Alkyldiazoverbindungen.** Hierher gehört das aus dem aethylhydrazinsulfosauren Kalium erhaltene **diazoaethansulfosaure Kalium** $C_2H_5N{=}N.SO_3K$ s. o. und das **methylazosaure Kalium** $CH_3N{=}N.OK$ s. Diazomethan.

i) **Tetralkyltetrazone.**

Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Diaethylhydrazin entsteht das **Tetraethyltetrazon** $(C_2H_5)_2N.N:N.N(C_2H_5)_2$, eine lauchartig riechende, stark basische Flüssigkeit. **Methylbutyltetrazon,** Kp. 121° (19 mm) (B. **29**, R. 424).

k) **Alkylhydroxylamine.**

Durch Eintritt einer Alkylgruppe in Hydroxylamin können zwei isomere Verbindungen entstehen, z. B.:

$NH_2.O.CH_3$ und $CH_3.NH.OH$
α-Methylhydroxylamin β-Methylhydroxylamin.

Die Verbindungen beider Formen werden aus den isomeren Benzaldoximen (s. d.), die β-Verbindungen aus dem sog. Synmetanitrobenzaldoxim durch Alkylirung mit Natriumalkoholat und Jodalkyl und Spaltung des Aethers mit conc. Salzsäure erhalten (B. **23**, 599; **26**, 2377, 2514). α-Verbindungen entstehen aus Alkylbenzhydroxamsäureestern (s. d.) durch Spaltung. β-Verbindungen als Zwischenproduct bei der Reduction der Nitroparaffine mit $SnCl_2$ oder besser mit Zinkstaub und Wasser (B. **27**, 1350).

β-Monalkylhydroxylamine werden ferner durch electrolytische Reduction der Nitroalkyle erhalten (C. 1899 II, 700). Durch Alkyliren von Hydroxylamin entstehen wesentlich β-Dialkylhydroxylamine und daraus die jodwasserstoffsauren Salze der Trialkylaminoxyde (S. 197). β-Dialkylhydroxylamine bilden sich auch durch Oxydation von Dialkylaminen (B. **34**, 2499). β-Dialkylhydroxylamine treten ferner bei der Behandlung der Einwirkungsproducte von Zinkalkylen auf Alkylnitrite, Nitroparaffine (J. pr. Ch. [2] **63**, 94, 193) und Diphenylnitrosamin (B. **33**, 1022) mit Wasser auf. Bei den drei letzten Reactionen entstehen wahrscheinlich folgende Zwischenproducte, wenn wir Aethylnitrit, Nitroaethan (der Formel $CH_3CH{=}N.OH$ / $\diagdown O \diagup$) und Zinkaethyl als Beispiel wählen:

aus Aethylnitrit: $CH_3CH_2N\langle{}^{CH_2CH_3}_{O-ZnCH_2CH_3}$

aus Nitroaethan: $\begin{matrix} CH_3.CH-N-CH_2CH_3 \\ | \qquad\quad | \\ CH_3.CH_2 \quad O-ZnCH_2CH_3 \end{matrix}$

aus Nitrosodiphenylamin: $(C_6H_5)_2N.\dot{N}\langle{}^{Zn}_{O}$ ($CH_3.CH_2$ / $CH_3.CH_2$)

Die β-Dialkylhydroxylamine gehen bei der Reduction in Dialkylamine, mit schwefliger Säure in Dialkylsulfaminsäuren über (B. **33**, 159). Vgl. auch weiter unten Trialkylaminoxyde.

α-Methylhydroxylamin, *Methoxylamin* $NH_2.OCH_3$ bildet ein bei 149° schmelzendes Chlorhydrat und reducirt zum Unterschied von NH_2OH nicht alkalische Kupferlösung. **α-Aethylhydroxylamin,** *Aethoxylamin* $NH_2OC_2H_5$, Kp. 68°.

β-**Methylhydroxylamin** CH_3NHOH, Fp. 41°, Kp. 61° (16 mm) (B. **23**, 3597; **24**, 3528; **25**, 1716; **26**, 2514). β-**Aethylhydroxylamin** Fp. 59°. β-**Diaethylhydroxylamin** $(C_2H_5)_2N.OH$ Kp 15 mm 48°. β-**Dipropylhydroxylamin** $(C_3H_7)_2N.OH$ Fp. 29, Kp. 158°. **Aethylsecundärbutylhydroxylamin** $C_2H_5N(OH)CH(CH_3)C_2H_5$, Kp. 155°, aus Nitroaethan und Zinkaethyl, wurde früher für Triaethylaminoxyd gehalten (C. 1901 I, 1146; II, 185).

α,β-**Diaethylhydroxylamin** $C_2H_5NHOC_2H_5$, Kp. 83°, und **Triaethylhydroxylamin** $(C_2H_5)_2N.OC_2H_5$, Kp. 98°, entstehen durch Einwirkung von C_2H_5Br auf Aethoxylamin (B. **22**, R. 590).

l) **Trialkylaminoxyde** entstehen in Form ihrer jodwasserstoffsauren Salze $R_3N\langle^{OH}_{J}$ durch Einwirkung von Jodalkyl auf Hydroxylamin und die dabei als Zwischenproduct auftretenden β-Dialkylhydroxylamine, ferner bei der Oxydation der Trialkylamine mit H_2O_2 (B. **34**, 2499). Die freien Oxyde sind nicht bekannt, sondern nur die entsprechenden zerfliesslichen Hydroxyde, z. B. **Triaethylaminoxydhydrat** $(C_2H_5)_3N(OH)_2$. Der Trialkylaminrest spielt demnach in diesen Verbindungen die Rolle eines Erdalkalimetalls in den Erdalkalihydroxyden. Die Trimethylverbindung zersetzt sich beim Erhitzen in Dimethylamin und Formaldehyd, das **Tripropylaminoxydhydrat** in β-Dipropylhydroxylamin und Propylen. Mit schwefliger Säure geht das Tripropylaminoxydhydrat in der Wärme in Tripropylamin, in der Kälte in das bei 159° schmelzende Additionsproduct $(C_3H_7)_3N\langle^{SO_2}_{O}$, über, das sich in seidenglänzenden Kryställchen abscheidet (B. **34**, 2501).

m) **Nitroso-β-alkylhydroxylamin.** Ein derartiger Körper ist wahrscheinlich die von Frankland entdeckte und als **Dinitroaethylsäure** beschriebene Verbindung, die sich bei der Zersetzung des Additionsproductes von NO an Zinkaethyl mit Wasser bildet und als **Nitroso-β-aethylhydroxylamin** zu bezeichnen ist (B. **33**, 1024):

$$CH_3CH_2N\langle^{NO}_{OZnC_2H_5} \longrightarrow CH_3CH_2N\langle^{NO}_{OH}$$

Dinitroaethylsäure.

n) **Phosphorhaltige Abkömmlinge secundärer Alkylamine** (B. **29**, 710).

1. **Dialkylaminchlorphosphine** entstehen durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Dialkylamine. Sie bilden an der Luft rauchende, stechend riechende Flüssigkeiten. **Diaethylaminchlorphosphin** $(C_2H_5)_2N.PCl_2$, Kp. 73° (14 mm). **Diisobutylaminchlorphosphin**, F. 37°, Kp. 116° (16 mm).

2. **Dialkylaminoxychlorphosphine** werden durch Umsetzung von Phosphoroxychlorid mit in Aether gelösten secundären Aminen erhalten und sind an der Luft beständige Körper, die aromatisch, an Campher oder an Pfeffer erinnernd, riechen. **Dialkylaminoxychlorphosphin** $(C_2H_5)_2N.POCl_2$, Kp. 100° (15 mm). **Di-n-propylaminoxychlorphosphin**, Kp. 170° (80 mm). **Diisobutylaminoxychlorphosphin**, F. 54°.

3. **Dialkylaminsulfochlorphosphine** bilden sich durch Umsetzung von Phosphorsulfochlorid mit Dialkylaminen. Sie sind mit Wasserdämpfen destillirbar und riechen stark nach Campher. **Diaethylaminsulfochlorphosphin** $(C_2H_5)_2NPSCl_2$, Kp. 100° (12 mm). **Dipropylaminsulfochlorphosphin**, Kp. 133° (15 mm). **Diisobutylaminsulfochlorphosphin**, Kp. 150° (10 mm).

o) p) q) **Arsen-, Bor-** und **Siliciumhaltige Abkömmlinge secundärer Amine** (B. **29**, 714).

o) **Diisobutylaminchlorarsin** $(C_4H_9)_2N.AsCl_2$, Kp. 125° (15 mm).

p) **Diaethylaminchlorborin** $(C_2H_5)_2N.BCl_2$, Kp. 142°, raucht stark an der Luft. **Dipropylaminchlorborin**, Kp. 99° (45 mm). **Diisobutylaminchlorborin**, Kp. 93° (17 mm).

q) **Diaethylaminchlorsilicin** $(C_2H_5)_2N.SiCl_3$, Kp. 104° (80 mm). **Diisobutylaminchlorsilicin**, Kp. 122° (30 mm).

Die Chlorarsine, Chlorborine und Chlorsilicine der secundären Basen werden wie die Chlorphosphine aus den entsprechenden Chloriden dargestellt.

6. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

A. **Phosphorbasen** oder **Phosphine** und **Alkylphosphoniumverbindungen.** Der Phosphorwasserstoff PH_3 hat nur schwach basische Eigenschaften. Er vereinigt sich mit HJ zwar zu Phosphoniumjodid, das jedoch durch Wasser wieder in seine Componenten zerlegt wird. Ersetzt man die Wasserstoffatome des PH_3 durch Alkyle, so entstehen die Phosphorbasen oder Phosphine, die sich im chemischen Charakter um so mehr dem Ammoniak und den Aminen nähern, je mehr Alkoholradicale sie enthalten.

1. An der Luft oxydiren sie sich sehr energisch, meist unter Selbstentzündung; ihre Darstellung muss daher unter Luftabschluss geschehen. Bei gemässigter Oxydation mit Salpetersäure gehen die primären Phosphine in Alkylphosphosäuren, die secundären in Alkylphosphinsäuren, die tertiären an der Luft in Alkylphosphinoxyde über:

Aethylphosphin:	$C_2H_5PH_2$	$\longrightarrow$	$C_2H_5PO(OH)_2$ Aethylphosphosäure
Diaethylphosphin:	$(C_2H_5)_2PH$	$\longrightarrow$	$(C_2H_5)_2PO(OH)$ Diaethylphosphinsäure
Triaethylphosphin:	$(C_2H_5)_3P$	$\longrightarrow$	$(C_2H_5)_3PO$ Triaethylphosphinoxyd.

2. Auch mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff verbinden sie sich leicht (B. **25**, 2436), ebenso mit Halogenen. 3. Die primären Phosphine sind wie PH_3 nur schwache Basen, ihre Salze werden wie PH_4J durch Wasser zerlegt, während die Salze der secundären und tertiären Phosphine erst durch Alkalilauge gespalten werden.

4. Die tertiären Phosphine vereinigen sich mit Jodalkylen zu Tetraalkylphosphoniumjodiden, die ebenso wenig wie die Tetraalkylammoniumjodide durch Kalilauge zerlegt werden, weil die mit feuchtem Silberoxyd aus ihnen darstellbaren Tetraalkylphosphoniumhydroxyde, ähnlich wie die *Tetraalkylammoniumhydroxyde*, stärkere Basen als die Alkalien sind (S. 183).

$$P(CH_3)_3 \xrightarrow{CH_3J} P(CH_3)_4J \xrightarrow{(AgOH)} P(CH_3)_4OH.$$

Entdeckt wurden die tertiären Phosphine 1846 von Thénard, die primären und secundären Phosphine 1871 von A. W. Hofmann (B. **4**, 430).

Bildungsweisen. 1. Durch sechsstündiges Erhitzen von Jodphosphonium (s. Anorg. Ch.) mit Alkyljodiden (Aethyljodid) bei Gegenwart gewisser Metalloxyde, namentlich Zinkoxyd, auf 150°. Es entsteht $P(C_2H_5)H_2.HJ$ und $P(C_2H_5)_2H.HJ$, von denen das erstere durch Wasser (s. o.) und nach dem Abdestilliren von $P(C_2H_5)H_2$ das zweite durch Kalilauge zerlegt wird (A. W. Hofmann):

$$2PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = 2[P(C_2H_5)H_2.HJ] + ZnJ_2 + H_2O$$
$$PH_4J + 2C_2H_5J + ZnO = P(C_2H_5)_2H.HJ + ZnJ_2 + H_2O$$
$$P(C_2H_5)H_2HJ \xrightarrow{H_2O} P(C_2H_5)H_2 + HJ.$$

2. Durch Erhitzen von Jodphosphonium mit Alkyljodiden (Methyljodid) auf 150—180° — ohne Zusatz der Metalloxyde — entstehen tertiäre Phosphine und Phosphoniumjodide, die sich durch Alkalilauge trennen lassen (s. o.):

$$PH_4J + 3CH_3J = P(CH_3)_3.HJ + 3HJ.$$
$$P(CH_3)_3HJ + CH_3J = P(CH_3)_4J + HJ.$$

3. Tertiäre Phosphine entstehen auch durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Phosphorcalcium (Thénard) und 4. durch Einwirkung von Zinkalkylen auf PCl_3:

$$2PCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2P(CH_3)_3 + 3ZnCl_2.$$

Die Phosphine sind farblose, stark lichtbrechende, flüchtige Flüssigkeiten von äusserst starkem, betäubendem Geruch, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen, sich ungemein leicht oxydiren (s. o.) und neutral reagiren.

1. Primäre Phosphine: **Methylphosphin** $P(CH_3)H_2$ verdichtet sich bei −14° zu einer beweglichen Flüssigkeit. **Aethylphosphin** $P(C_2H_5)H_2$, Kp. 25°. **Isopropylphosphin** $P(C_3H_7)H_2$ kocht bei 41°, **Isobutylphosphin** $P(C_4H_9)H_2$ bei 62°. Durch rauchende Salpetersäure werden die primären Phosphine zu *Alkylphosphosäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsauren Salze werden durch Wasser zersetzt.

2. Secundäre Phosphine: **Dimethylphosphin** $P(CH_3)_2H$, Kp. 25°; **Diaethylphosphin** $P(C_2H_5)_2H$, Kp. 85°; **Diisopropylphosphin** $P(C_3H_7)_2H$, Kp. 118°. **Diisoamylphosphin** $P(C_5H_{11})_2H$, Kp. 210—215°, ist nicht mehr selbstentzündlich. Durch rauchende Salpetersäure werden die secundären Phosphine zu *Dialkylphosphinsäuren* oxydirt; ihre jodwasserstoffsauren Salze werden nicht durch Wasser zerlegt.

3. Tertiäre Phosphine: **Trimethylphosphin** $P(CH_3)_3$, Kp. 40°. **Triaethylphosphin** $P(C_2H_5)_3$, Kp. 127°. Beide tertiäre Phosphine verbinden sich mit O zu Phosphinoxyden (B. **29**, 1707), mit S, Cl_2, Br_2, Halogenwasserstoffen, Halogenalkylen; mit CS_2 bildet Triaethylphosphin: $P(C_2H_5)_3CS_2$, rothe, bei 95° schmelzende, unzersetzt sublimirende Blättchen, eine charakteristische Verbindung, deren Entstehung zum Nachweis von CS_2 dienen kann.

Fast allen diesen Reactionen nach verhält sich das *Triaethylphosphin* wie ein stark positives zweiwerthiges Metall, etwa wie Calcium. Durch die Verbindung mit 3 Alkylgruppen erlangt das fünfwerthige metalloïde Phosphoratom den Charakter eines zweiwerthigen Erdalkalimetalles. Durch weitere Anlagerung eines Alkyls gewinnt der Phosphor in der Phosphoniumgruppe $P(CH_3)_4$ die Eigenschaften eines einwerthigen Alkalimetalles. Aehnliche Verhältnisse zeigen sich beim Schwefel (S. 170), beim Tellur, Arsen und bei fast allen wenig positiven Metallen.

4. Phosphoniumbasen. Die Tetraalkylphosphoniumbasen gleichen in Bildung und Eigenschaften ungemein den Tetraalkylammoniumbasen. **Tetramethyl-** und **Tetraaethylphosphoniumhydroxyd** $P(C_2H_5)_4.OH$ sind an der Luft zerfliessliche, krystallinische Massen von stark alkalischer Reaction. In ihrem Verhalten beim Erhitzen macht sich die grosse Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff in der Art geltend, dass im Gegensatz zu den entsprechenden Ammoniumverbindungen ein *Trialkylphosphinoxyd* und ein *Paraffin*

entsteht; aus Tetramethylphosphoniumoxydhydrat: Trimethylphosphinoxyd und Methan:

$$P(CH_3)_4.OH = P(CH_3)_3O + CH_4.$$

Tetramethyl- und **Tetraaethylphosphoniumjodid** $P(C_2H_5)_4J$ sind weisse, gut krystallisirende Verbindungen, die beim Erhitzen in Trialkylphosphine und Jodalkyle zerfallen.

B. **Alkylphosphosäuren.** Wie oben erwähnt, entstehen diese Verbindungen durch gemässigte Oxydation der primären Phosphine mittelst Salpetersäure; sie leiten sich von der *unsymmetrischen phosphorigen Säure* $HPO(OH)_2$ ab.

Methylphosphosäure $CH_3PO(OH)_2$ schmilzt bei 105^0. PCl_5 verwandelt sie in CH_3POCl_2, welches bei 32^0 schmilzt und bei 163^0 kocht. **Aethylphosphosäure** $C_2H_5PO(OH)_2$ schmilzt bei 44^0.

C. **Alkylphosphinsäuren.** Die Alkylphosphinsäuren leiten sich von der *unterphosphorigen Säure* $H_2PO(OH)$ ab. Sie entstehen, wie bereits angeführt wurde, durch Oxydation der *secundären Phosphine* mit rauchender Salpetersäure. **Dimethylphosphinsäure** $(CH_3)_2PO(OH)$ bildet eine paraffinähnliche Masse, die bei 76^0 schmilzt und unzersetzt flüchtig ist. Ueber **Diaethyldithiophosphinsäure** $(C_2H_5)_2PSSH$ s. B. **25**, 2441.

D. **Alkylphosphinoxyde** entstehen durch Oxydation der Trialkylphosphine an der Luft oder mit HgO, ferner bei der Zersetzung der *Tetraalkylphosphoniumhydroxyde* durch Hitze. **Triaethylphosphinoxyd** $P(C_2H_5)_3O$, schmilzt bei 53^0 und kocht bei 243^0. Mit Haloïdsäuren bildet es z. B. $P(C_2H_5)_3Cl_2$, aus dem beim Erwärmen mit Na: Triaethylphosphin gebildet wird. Das entsprechende **Triaethylphosphinsulfid** $P(C_2H_5)_3S$ aus Triaethylphosphin und Schwefel schmilzt bei 94^0.

Auch den Alkylchloraminen entsprechende Abkömmlinge des PCl_3 sind bekannt (B. **13**, 2174).

Alkylarsenverbindungen.

Dem schon metallischen Charakter des Arsens entsprechend bilden seine Verbindungen mit den Alkylen einen Uebergang von den Stickstoff- und Phosphorbasen zu den sog. metallorganischen Verbindungen, d. h. den Verbindungen der Alkyle mit den Metallen (S. 208). Ihre Aehnlichkeit mit den Aminen und Phosphinen äussert sich in der Existenz der tertiären Arsine wie $As(CH_3)_3$, welche indessen keine basischen Eigenschaften besitzen und sich nicht mit Säuren verbinden. Dagegen zeigen sie in erhöhtem Grade die Eigenschaft der tertiären Phosphine, sich mit Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen zu Verbindungen $As(CH_3)_3X_2$ zu vereinigen. Weit wichtiger als die vom Arsenwasserstoff AsH_3 sich ableitenden Mono-, Di- und Trialkyl-Arsine sind die sog. Kakodylverbindungen für die Entwicklung der organischen Chemie geworden.

Schon 1760 fand Cadet die Reaction auf, von der die Untersuchung der Alkylarsenverbindungen ihren Ausgang nahm. Er erhielt durch Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure eine Flüssigkeit, die späterhin nach

ihrem Entdecker als »Cadet'sche *rauchende, arsenikalische Flüssigkeit*« bezeichnet zu werden pflegte. In einer Reihe 1837 bis 1843 ausgeführter, mustergültiger Untersuchungen zeigte Bunsen (A. **37**, 1; **42**, 14; **46**, 1), dass der Hauptbestandtheil von Cadet's Flüssigkeit das »Alkarsin« oder Kakodyloxyd ist, das Oxyd des Radicals »Kakodyl«, dessen Darstellung Bunsen ebenfalls gelang. Den Namen Kakodyl, abgeleitet von κακώδης stinkend, schlug Berzelius für die furchtbar riechende, giftige Verbindung vor. Bunsen zeigte, dass sich das Kakodyl wie ein zusammengesetztes Radical verhält. So wurde es im Verein mit dem *Cyan* von Gay Lussac und dem in den *Benzoyl*verbindungen von Liebig und Wöhler angenommenen Benzoyl eine Hauptstütze der damals geltenden Radicaltheorie. Später stellte sich heraus, dass das Kakodyl so wenig wie das Cyan ein freies Radical ist, sondern im Sinne der Valenztheorie vielmehr aus einer Verbindung zweier einwerthiger Radicale $-As(CH_3)_2$ zu einem gesättigten Molecül: $\begin{matrix}As(CH_3)_2\\|\\As(CH_3)_2\end{matrix}$ besteht. Werthvolle Beiträge zur Alkylarsenchemie lieferten Cahours und Riche (A. **92**, 361), Landolt (A. **92**, 370) und vor allem Baeyer, der die Arsenmonomethylverbindungen auffand und die Beziehungen der Alkylarsenverbindungen zu einander klarer auffassen lehrte (A. **107**, 257).

Reactionen, bei welchen Alkylarsenverbindungen entstehen, sind die folgenden: 1. Durch Erhitzen von Kaliumacetat und arseniger Säure bildet sich *Kakodyloxyd* oder *Alkarsin:* scharfe Reaction auf Arsen einer- und Essigsäure andrerseits:

$$4CH_3CO_2K + As_2O_3 = [(CH_3)_2As]_2O + 2CO_3K_2 + 2CO_2.$$

2. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Arsentrichlorid und 3. durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Arsennatrium entstehen *Trialkylarsine*, in letzterem Fall daneben Tetraalkyldiarsine *(Aethylkakodyl)*:

$$2AsCl_3 + 3Zn(CH_3)_2 = 2As(CH_3)_3 + 2ZnCl_2$$
$$AsNa_3 + 3C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3NaJ.$$

4. Durch Umsetzung von Trinatriumarsenit mit Jodalkylen bilden sich alkylarsonsaure Natriumsalze (A. **249**, 147):

$$AsO_3Na_3 + CH_3J = CH_3AsO(ONa)_2 + NaJ.$$

Uebersicht über die Alkyl-(Methyl-)arsenverbindungen.

CH_3AsCl_2	Methylarsendichlorid	CH_3AsO	Methylarsenoxyd	$CH_3AsO(OH)_2$	Methylarsonsäure
$(CH_3)_2AsCl$	Kakodylchlorid	$[(CH_3)_2As]_2O$	**Kakodyloxyd**	$(CH_3)_2AsO.OH$	Kakodylsäure
$(CH_3)_3As$	Trimethylarsin	$(CH_3)_3AsO$	Trimethylarsinoxyd		
$(CH_3)_4AsJ$	Tetramethylarsoniumjodid	$(CH_3)_4AsOH$	Tetramethylarsoniumhydroxyd		
$\begin{matrix}(CH_3)_2As\\|\\(CH_3)_2As\end{matrix}$	**Kakodyl.**				

Monoalkylarsenverbindungen. Die Gewinnung des Monomethylarsenchlorids $As(CH_3)Cl_2$ beruht auf der Eigenschaft der Verbindungen der Formel AsX_3, durch Addition zweier Halogenatome (Cl_2) in Verbindungen der Form AsX_5 überzugehen, welche um so leichter Chlormethyl abspalten,

je mehr Chloratome sie enthalten; so zerfällt $As(CH_3)Cl_4$ schon bei 0^0 in $AsCl_3$ und CH_3Cl, $As(CH_3)_2Cl_3$ bei 50^0 in $As(CH_3)Cl_2$ und CH_3Cl:

$$As(CH_3)_3 \xrightarrow{+Cl_2} As(CH_3)_3Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + As(CH_3)_2Cl$$
$$As(CH_3)_2Cl \xrightarrow{+Cl_2} As(CH_3)_2Cl_3 \xrightarrow{50^0} CH_3Cl + As(CH_3)Cl_2$$
$$As(CH_3)Cl_2 \xrightarrow{+Cl_2} As(CH_3)Cl_4 \xrightarrow{0^0} CH_3Cl + AsCl_3.$$

Methylarsendichlorid CH_3AsCl_2 entsteht aus $As(CH_3)_2Cl_3$ (s. o.) und aus Kakodylsäure mit Salzsäure:

$$(CH_3)_2AsO.OH + 3HCl = CH_3AsCl_2 + CH_3Cl + 2H_2O.$$

In Wasser lösliche, bei 133^0 kochende, schwere Flüssigkeit, die sich bei -10^0 mit Cl_2 zu $As(CH_3)Cl_4$ vereinigt. Durch CO_3Na_2 entsteht **Methylarsenoxyd** $As(CH_3)O$, F. 95^0, durch H_2S: **Methylarsensulfid** $As(CH_3)S$, F. 110^0. Methylarsenoxyd verwandelt sich mit Salzsäure in Methylarsendichlorid, mit H_2S in Methylarsensulfid, mit Ag_2O und Wasser in das Silbersalz der **Methylarsonsäure, Monomethylarsinsäure** $CH_3AsO(OH)_2$, F. 161^0, die der *Methylphosphosäure* $CH_3PO(OH)_2$ entspricht (S. 200), und deren Natriumsalz auch aus Natriumarsenit AsO_3Na_3 mit Jodmethyl entsteht (s. o.). Bei der Reduction mit amalgamirtem Zinkstaub, Alkohol und Salzsäure erhält man **Monomethylarsin** CH_3AsH_2, Kp. $+2^0$ (B. **34**, 3594).

Dimethylarsenverbindungen. Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Dimethylarsenverbindungen bildet das **Kakodyloxyd** oder **Alkarsin** $\begin{matrix}(CH_3)_2As\\(CH_3)_2As\end{matrix}\!\!>\!O$, dessen Darstellung aus Kaliumacetat und Arsentrioxyd bereits erwähnt wurde (S. 201). Das rohe Kakodyloxyd entzündet sich in Folge eines geringen Gehaltes von freiem Kakodyl von selbst an der Luft. Aus Kakodylchlorid mit Kali dargestellt, bildet es eine nicht selbstentzündliche Flüssigkeit von betäubendem Geruch, die bei -25^0 erstarrt, bei 120^0 kocht und bei 15^0 das specif. Gew. 1,462 besitzt. In Wasser ist es unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Dimethylarsin, *Kakodylwasserstoff* $(CH_3)_2AsH$, Kp. 36^0, entsteht aus Kakodylchlorid mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Kakodylgeruch, die sich an der Luft von selbst entzündet (B. **27**, 1378). **Kakodylchlorid** $(CH_3)_2AsCl$, Kp. 100^0, entsteht 1. aus Trimethylarsendichlorid $As(CH_3)_3Cl_2$ beim Erhitzen, 2. aus Kakodyloxyd mit HCl, 3. aus Kakodyl mit Cl_2. Verbindet sich mit Cl_2 zu dem *Dimethylarsentrichlorid* $As(CH_3)_2Cl_3$, das den Uebergang von den Dimethylarsenverbindungen zu den Monomethylarsenverbindungen vermittelt. **Kakodylsulfid** $[(CH_3)_2As]_2S$ aus Kakodylchlorid und Baryumsulfid; selbstentzündlich. **Kakodylcyanid** $(CH_3)_2AsCN$, Fp. 36^0, Kp. 140^0, aus dem Chlorid mit $Hg(CN)_2$.

Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO.OH$ entspricht in der Zusammensetzung der Dimethylphosphinsäure $(CH_3)_2PO.OH$ (S. 200). Bei langsamer Oxydation geht das Kakodyloxyd in kakodylsaures Kakodyloxyd über, das bei der Destillation mit Wasser in Kakodyloxyd und Kakodylsäure zerfällt:

$$\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>O + O = \begin{matrix}As(CH_3)_2\\OAs(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>O.$$

$$2\begin{matrix}As(CH_3)_2\\OAs(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>O + H_2O = [As(CH_3)_2]_2O + 2OAs(CH_3)_2.OH.$$

Ferner wird sie durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kakodyloxyd erhalten:

$$\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}\!\!>O + 2HgO + H_2O = 2OAs(CH_3)_2.OH + 2Hg.$$

In Wasser leicht löslich, geruchlos, schmilzt bei 200° unter Zersetzung. Durch H_2S wird sie in *Kakodylsulfid*,, durch HJ in **Kakodyljodid** $(CH_3)_2AsJ$ und durch PCl_5 in **Dimethylarsentrichlorid** $(CH_3)_2AsCl_3$ umgewandelt, das wie ein Säurechlorid mit Wasser Kakodylsäure regenerirt.

Kakodyl, Arsendimethyl $As_2(CH_3)_4 = \begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}$ entsteht aus Kakodylchlorid durch Erhitzen mit Zinkspähnen in einer CO_2-Atmosphäre:

$$O\!\!<\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix} \xrightarrow{2HCl} \begin{matrix}Cl.As(CH_3)_2\\Cl.As(CH_3)_2\end{matrix} \xrightarrow{Zn} \begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix}$$

Das Kakodyl ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 170° kocht und bei —6° krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen äusserst starken Geruch, der Erbrechen hervorruft, entzündet sich sehr leicht an der Luft und verbrennt zu As_2O_3, Kohlendioxyd und Wasser. Mit Chlor bildet das Kakodyl Kakodylchlorid; mit Schwefel Kakodylsulfid. Salpetersäure verwandelt es in das Nitrat des Kakodyloxydes $As(CH_3)_2O.NO_2$. **Aethylkakodyl** $As_2(C_2H_5)_4$, neben *Triaethylarsin* aus Arsennatrium und Jodaethyl erhalten, Kp. 185—190°, selbstentzündlich, geht durch Oxydation in **Diaethylarsinsäure** $(C_2H_5)_2AsOOH$ über.

Tertiäre Arsine. Die tertiären Arsine entstehen aus Arsenchlorid und Zinkalkyl oder Arsennatrium und Jodalkyl (s. o.). In letzterem Fall neben Alkylkakodyl, von dem sie durch fractionirte Destillation getrennt werden.

Trimethylarsin $As(CH_3)_3$ und **Triaethylarsin** $As(C_2H_5)_3$ sind unangenehm riechende Flüssigkeiten. Sie verbinden sich mit O zu **Trimethylarsinoxyd** und **Triaethylarsinoxyd** $As(C_2H_5)_3O$, Verbindungen, die dem *Triaethylaminoxyd* (S. 197) und dem *Triaethylphosphinoxyd* (S. 200) entsprechen, mit S zu **Trimethyl-** und **Triaethylarsinsulfid** $As(C_2H_5)_3S$, mit Br_2 und J_2 zu **Trimethylarsinbromid** $As(CH_3)_3Br_2$ und **Triaethylarsinjodid** $As(C_2H_5)_3J_2$.

Quaternäre Alkylarsoniumverbindungen. **Tetramethylarsoniumjodid** $As(CH_3)_4J$ und **Tetraaethylarsoniumjodid** $As(C_2H_5)_4J$ entstehen aus Trimethylarsin und Triaethylarsin mit Jodmethyl beziehungsweise Jodaethyl; beide Verbindungen krystallisiren und entsprechen den Tetraalkylammonium- und -phosphoniumjodiden (S. 191, 199). Wie diese gehen sie mit feuchtem Silberoxyd in Oxydhydrate über: **Tetramethylarsoniumhydroxyd** $As(CH_3)_4OH$ und **Tetraaethylarsoniumhydroxyd** $As(C_2H_5)_4OH$, krystallinische, zerfliessliche Körper, die stark alkalisch reagiren.

Hexaalkyl-diarsoniumverbindungen entstehen beim Erhitzen von Arsenquecksilber, dem Endproduct der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf eine alkoholische Quecksilberchloridlösung, mit Jodalkylen, z. B. **Hexamethyldiarsoniumjodid-quecksilberjodid** $As_2(CH_3)_6J_2 + 2HgJ_2$, gelbe, bei 184° schmelzende Krystallblättchen. Aus diesen Doppelverbindungen erhält man die Hexa-

alkyldiarsoniumjodide selbst und die starkbasischen Hexaalkyldiarsoniumhydroxyde.

Man kann die Hexaalkylarsoniumjodide als Additionsproducte der Jodalkyle an die betreffenden Kakodyle auffassen (B. **81**, 596).

Alkylverbindungen des Antimons.

Die Verbindungen des Antimons mit den Alkylen sind denen des Arsens recht ähnlich, es existiren jedoch nur tertiäre Stibine und quaternäre Stiboniumverbindungen, deren Kenntniss man vorzugsweise Löwig und Landolt verdankt.

Tertiäre Stibine entstehen wie die tertiären Arsine:

1. durch Einwirkung von Jodalkylen auf Antimonkalium oder -natrium;
2. durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Antimontrichlorid.

Trimethylstibin $Sb(CH_3)_3$, Kp. 81^0, D_{15} 1,523, und **Triaethylstibin** $Sb(C_2H_5)_3$, Kp. 159^0, sind in Wasser unlösliche, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die im Verhalten an ein zweiwerthiges Metall, etwa Zn oder Ca, erinnern. Sie vereinigen sich nicht nur unmittelbar mit O, sondern auch mit S und Cl_2; sie zersetzen sogar conc. Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung:

$$Sb(C_2H_5)_3 + 2HCl = Sb(C_2H_5)_3Cl_2 + H_2.$$

Triaethylstibinoxyd $Sb(C_2H_5)_3O$ ist in Wasser löslich, ebenso das in glänzenden Krystallen darstellbare **Triaethylstibinsulfid** $Sb(C_2H_5)_3S$, dessen Lösung sich etwa wie eine Calciumsulfidlösung verhält, indem sie aus den Salzlösungen der Schwermetalle *Metallsulfide* unter Bildung von Triaethylstibinsalzen abscheidet.

Quaternäre Stiboniumverbindungen, aus den tertiären Stibinen durch Addition von Jodalkylen dargestellt, liefern mit feuchtem Silberoxyd die Tetraalkylstiboniumhydroxyde. **Tetramethyl-** und **Tetraaethylstiboniumjodid** $Sb(C_2H_5)_4J$, sowie **Tetramethyl-** und **Tetraaethylstiboniumhydroxyd** $Sb(C_2H_5)_4OH$ gleichen in ihren Eigenschaften ungemein den entsprechenden Arsenverbindungen. Ueber Quecksilberdoppelsalze der Tetraalkylstiboniumhalogenide vgl. C. 1900 I, 1091.

Alkylverbindungen des Wismuths.

Die Alkylverbindungen des Wismuths schliessen sich denen des Antimons und Arsens an; allein wegen seiner mehr metallischen Natur vermag das Wismuth keine den Stibonium- oder Arsoniumverbindungen entsprechenden Körper zu liefern. Auch sind bei den Trialkylbismuthinen die Alkylreste weit weniger fest mit dem Wismuth verbunden als bei den entsprechenden Arsen- und Antimonverbindungen mit Arsen und Antimon.

Tertiäre Bismuthine entstehen wie die tertiären Arsine und Stibine:

1. durch Einwirkung von Jodalkylen auf Wismuthkalium;
2. durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Wismuthtribromid.

Wismuthtrimethyl und **Wismuthtriaethyl** $Bi(C_2H_5)_3$ sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck explodiren (B. **20**, 1516; **21**, 2035). Das Wismuthtrimethyl wird durch Salzsäure unter Bildung von *Methan* in $BiCl_3$ umgewandelt. Das Wismuthtriaethyl ist selbstentzündlich, es liefert mit Jod: **Wismuthdiaethyljodid** $Bi(C_2H_5)_2J$ und mit $HgCl_2$: **Wismuthaethyldichlorid** $Bi(C_2H_5)Cl_2$: $Bi(C_2H_5)_3 + 2HgCl_2 = Bi(C_2H_5)Cl_2 + 2Hg(C_2H_5)Cl$.

Die alkoholische Lösung von Wismuthaethyljodid liefert mit Alkalien das **Wismuthaethyloxyd** $Bi(C_2H_5)O$, ein an der Luft entzündliches amorphes gelbes Pulver; mit Silbernitrat: **Wismuthaethylnitrat** $Bi(C_2H_5)(O.NO_2)_2$.

Alkylborverbindungen.

Die Trialkylborine entstehen durch Einwirkung von Zinkalkyl 1. auf BCl_3 und 2. auf Borsäureaethylester (S. 166) (Frankland, A. **124**, 129):

$$2B(OC_2H_5)_3 + 3Zn(C_2H_5)_2 = 2B(C_2H_5)_3 + 3Zn(OC_2H_5)_2.$$

Trimethylborin ist ein Gas. **Triaethylborin** $B(C_2H_5)_3$ kocht bei 95°. Beide entzünden sich an der Luft und besitzen einen äusserst scharfen Geruch. Mit Salzsäure liefert Triaethylborin: Aethan und **Bordiaethylchlorid**, s. o. $B(CH_3)_3$:

$$B(C_2H_5)_3 + HCl = B(C_2H_5)_2Cl + C_2H_6.$$

Aus Bortriaethyl entsteht durch gemässigte Oxydation an der Luft **Aethylborsäurediaethylester** $C_2H_5B(OC_2H_5)_2$, Kp. 125°, daraus durch Wasser **Aethylborsäure** $C_2H_5B(OH)_2$.

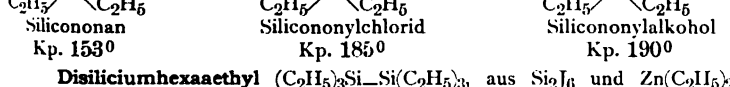
Alkylsiliciumverbindungen.

Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoff tritt besonders in seinen Verbindungen mit Alkoholradicalen hervor, die in vieler Hinsicht den entsprechend constituirten Paraffinen gleichen (Friedel; Crafts; Ladenburg, A. **203**, 241). Auf die Analogie zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen hat Wöhler schon im Jahre 1863 bestimmt hingewiesen:

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$ entspricht dem *Tetramethylmethan* $C(CH_3)_4$,
Siliciumtetraaethyl $Si(C_2H_5)_4$ entspricht dem *Tetraaethylmethan* $C(C_2H_5)_4$.

Sie entstehen ähnlich den Alkylborinen durch Einwirkung von Zinkalkylen 1. auf Halogensiliciumverbindungen, 2. auf Kieselsäureester.

Siliciumtetramethyl $Si(CH_3)_4$, aus $SiCl_4$ und $Zn(CH_3)_2$, kocht bei 30°. **Siliciumtetraaethyl, Siliconanan** $Si(C_2H_5)_4$, aus $SiCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$, geht mit Chlor in Siliconanylchlorid über, das durch Kaliumacetat den Essigester des Siliconanylalkohols und durch Verseifen mit Alkalilauge den Siliconanylalkohol selbst liefert:



Disiliciumhexaaethyl $(C_2H_5)_3Si{-}Si(C_2H_5)_3$, aus Si_2J_6 und $Zn(C_2H_5)_2$, kocht bei 250—253°.

Triaethylsilicium-aethylester $(C_2H_5)_3SiOC_2H_5$, Kp. 153°; **Diaethylsilicium-diaethylester** $(C_2H_5)_2Si(OC_2H_5)_2$, Kp. 155,8°. **Aethylsilicium-triaethylester** $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$, kampherartig riechende Flüssigkeit, Kp. 159°. Diese drei Verbindungen entstehen durch Einwirkung von $Zn(C_2H_5)_2$ auf *Kieselsäureaethylester* $Si(OC_2H_5)_4$ (S. 166).

Aus dem Triaethylsilicium-aethylester entsteht durch Essigsäureanhydrid der Essigester, welcher beim Verseifen mit Kali das dem *Triaethylcarbinol* in der Zusammensetzung entsprechende **Triaethylsiliciumhydroxyd** oder **Triaethylsilicol** $(C_2H_5)_3Si.OH$ liefert.

Diaethylsiliciumdiaethylester geht mit Acetylchlorid in das **Diaethylsiliciumchlorid** $(C_2H_5)_2SiCl_2$, Kp. 148^0, über, welches mit Wasser das dem *Diaethylketon* in der Zusammensetzung entsprechende **Diaethylsiliciumoxyd** $(C_2H_5)_2SiO$ ergibt.

Der Aethylsilicium-triaethylester wird durch Acetylchlorid in das **Aethylsiliciumtrichlorid** $C_2H_5SiCl_3$ verwandelt, eine an der Luft rauchende, gegen 100^0 kochende Flüssigkeit, die mit Wasser in die der Propionsäure in der Zusammensetzung entsprechende **Silicopropionsäure, Aethylkieselsäure** $C_2H_5SiO.OH$ übergeht, ein amorphes, an der Luft verglimmendes Pulver, das mit der ihm entsprechenden Propionsäure nur die Eigenschaft theilt, eine Säure zu sein. Uebersichtlich zusammengestellt entsprechen sich:

$(C_2H_5)_3SiOH$	Triaethylsilicol	$(C_2H_5)_3C.OH$	Triaethylcarbinol
$(C_2H_5)_2SiO$	Diaethylsiliciumoxyd	$(C_2H_5)_2CO$	Diaethylketon
$C_2H_5.SiOOH$	Silicopropionsäure	$C_2H_5.COOH$	Propionsäure.

Alkylgermaniumverbindungen.

Die Germaniumverbindungen bilden den Uebergang von den Siliciumzu den Zinnverbindungen: **Germaniumaethyl** $Ge(C_2H_5)_4$, aus $GeCl_4$ und $Zn(C_2H_5)_2$ erhalten, bildet eine lauchartig riechende Flüssigkeit vom Kp. 160^0 (Cl. Winkler, J. pr. Ch. [2] **36**, 204).

Alkylzinnverbindungen.

Ausser den gesättigten Verbindungen mit vier Alkylen vermag das Zinn auch Verbindungen mit drei und zwei Alkylen auf ein Atom Zinn zu bilden:

	$Sn(C_2H_5)_3$	$Sn(C_2H_5)_2$	
$Sn(C_2H_5)_4$	|	||	oder $Sn(C_2H_5)_2$
	$Sn(C_2H_5)_3$	$Sn(C_2H_5)_2$	
Zinntetraaethyl	Zinntriaethyl	Zinndiaethyl.	

Die Alkylzinnverbindungen wurden von Löwig, Cahours, Ladenburg u. a. untersucht.

Die Reactionen, durch welche man das Zinn mit Alkylen verbindet, sind dieselben, die bei Arsen, Antimon und anderen Elementen zur Anwendung kommen. 1. Einwirkung von Zinkalkylen auf $SnCl_4$; so entstehen $Sn(CH_3)_4$ und $Sn(C_2H_5)_4$; 2. Einwirkung von Jodalkylen auf Zinnnatrium (Zinn allein oder Zinnzink). Enthält die Legirung wenig Natrium, so entsteht vorwiegend $Sn(C_2H_5)_2J_2$, enthält sie viel Natrium, so entsteht $Sn(C_2H_5)_3J$. Aus beiden primär gebildeten Jodiden nimmt Natrium das Jod heraus unter Bildung von $Sn_2(C_2H_5)_4$ und $Sn_2(C_2H_5)_6$. Die beiden letzteren Verbindungen lassen sich durch Alkohol trennen, worin $Sn_2(C_2H_5)_6$ unlöslich ist.

Zinntetramethyl $Sn(CH_3)_4$, Kp. 78^0, **Zinntetraaethyl** $Sn(C_2H_5)_4$, Kp. 181^0, D_{23} 1,187, sind farblose, ätherisch riechende Flüssigkeiten, unlöslich im Wasser. Durch Einwirkung der Halogene, z. B. Jod, werden die in den Zinnalkylen nicht so fest wie in den Siliciumalkylen gebundenen Alkylreste schrittweise als Halogenalkyle abgespalten, ebenso wirkt Salzsäure unter Abspaltung von Paraffinen:

$$Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = Sn(C_2H_5)_3J + C_2H_5J \text{ u. s. w.}$$
$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = Sn(C_2H_5)_3Cl + C_2H_6 \text{ u. s. w.}$$

Zinntriaethylchlorid $Sn(C_2H_5)_3Cl$, Kp. 208—210°, D. 1,428, **Zinntriaethyljodid** $Sn(C_2H_5)_3J$, Kp. 231°, D_{22} 1,833. Aus beiden unangenehm riechenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Verbindungen entsteht mit feuchtem Silberoxyd oder Kalilauge: **Zinntriaethylhydroxyd** $Sn(C_2H_5)_3OH$, Fp. 66°, Kp. 272°. Das Hydroxyd ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, besitzt eine stark alkalische Reaction und bildet mit Säuren Salze, z. B. **Zinntriaethylnitrat** $Sn(C_2H_5)_3O.NO_2$. Durch andauerndes Erhitzen geht es in **Zinntriaethyloxyd** $Sn(C_2H_5)_3]_2O$ über, eine ölige Flüssigkeit, die mit H_2O sogleich wieder das Hydroxyd bildet.

Zinntriaethyl $Sn_2(C_2H_5)_6$ (s. o.), flüssig, riecht senfartig, kocht bei 265—270° unter geringer Zersetzung, unlöslich in Alkohol, verbindet sich mit O zu $[Sn(C_2H_5)_3]_2O$, mit J_2 zu $Sn(C_2H_5)_3J$.

Zinndiaethyl $Sn_2(C_2H_5)_4$ oder $Sn(C_2H_5)_2$ (s. o.) bildet ein dickes Oel, das sich beim Erhitzen in $Sn(C_2H_5)_4$ und Sn zersetzt und sich mit O sowie den Halogenen verbindet. **Zinndiaethylchlorid** $Sn(C_2H_5)_2Cl_2$, Fp. 85°, Kp. 220°. **Zinndiaethyljodid** $Sn(C_2H_5)_2J_2$, Fp. 44,5°, Kp. 245°. **Zinndiaethyloxyd** $Sn(C_2H_5)_2O$, weisses unlösliches Pulver, das aus den entsprechenden Halogenverbindungen durch NH_3 oder Alkali gefällt wird, sich im Ueberschuss der Alkalien löst und mit Säuren Salze bildet, z. B. $Sn(C_2H_5)_2(ONO_2)_2$.

Metallorganische Verbindungen.

Als metallorganische Verbindungen bezeichnet man die Verbindungen der Metalle mit einwerthigen Alkylen; Verbindungen mit den zweiwerthigen Alkylenen C_nH_{2n} konnten bis jetzt nicht erhalten werden. Da es keine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloïden gibt, so schliessen sich die metallorganischen Verbindungen einerseits durch die Verbindungen des Antimons und Arsens an die Phosphor- und Stickstoffbasen, andrerseits durch die Tellur- und Selenverbindungen an die Schwefelalkyle und Aether an, während die Bleiverbindungen sich den Zinnverbindungen und diese sich den Siliciumalkylen und den Kohlenwasserstoffen anreihen.

Es ist bemerkenswerth, dass von den Metallen fast nur diejenigen Alkylverbindungen zu bilden befähigt sind, welche sich ihrer Stellung im periodischen System gemäss an die electronegativen Metalloïde anschliessen. In den drei grossen Perioden erstreckt sich daher diese Fähigkeit nur bis zu der Gruppe des Zinks (Zn, Cd, Hg) (s. Anorg. Ch.).

Diejenigen Verbindungen, welche der Maximalvalenz der Metalle entsprechen, wie:

II	III	IV	IV
$Hg(CH_3)_2$	$Al(CH_3)_3$	$Sn(CH_3)_4$	$Pb(CH_3)_4$

sind flüchtige Flüssigkeiten, welche meist unzersetzt in Dampfform übergehen; die Bestimmung ihrer Dampfdichte bietet daher ein sicheres Mittel, um die Moleculargrössen derselben und die Werthigkeit der Metalle festzustellen.

In hohem Grade bemerkenswerth ist das Verhalten der von den Molecülen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radicale, wie:

II	III	IV	IV	V
$-Hg(CH_3)$	$-Tl(CH_3)_2$	$-Sn(CH_3)_3$	$-Pb(CH_3)_3$	$-Sb(CH_3)_4$,

welche gleich allen anderen ***einwerthigen*** Radicalen nicht isolirbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie:

$$Hg(C_2H_5).OH \qquad Tl(CH_3)_2.OH \qquad Sn(CH_3)_3.OH,$$

welche sich ähnlich wie die Aetzalkalien KOH und NaOH verhalten. Scheidet man die einwerthigen Radicale aus ihren Verbindungen ab, so sind einige befähigt, sich zu verdoppeln zu Verbindungen, wie:

$As(CH_3)_2$	$Si(CH_3)_3$	$Sn(CH_3)_3$	$Pb(CH_3)_3$
|	|	|	|
$As(CH_3)_2$	$Si(CH_3)_3$	$Sn(CH_3)_3$	$Pb(CH_3)_3$.

Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen sich ableitenden ***zweiwerthigen*** Radicale, wie:

III	IV	IV	V
$=Bi(CH_3)$	$=Te(CH_3)_2$	$=Sn(C_2H_5)_2$	$=Sb(CH_3)_3$

gleichen in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwerthigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe. Gleich anderen zweiwerthigen Radicalen können einige derselben im freien Zustande auftreten. Als ungesättigte Molecüle aber sind sie in hohem Grade geneigt, direct zwei einwerthige Atome zu binden. Besonders deutlich zeigt sich der metallische Charakter in der Fähigkeit des Antimontriaethyls $Sb(C_2H_5)_3$ (S. 204), unter Entwicklung von Wasserstoff Salze zu bilden.

Schliesslich können die ***dreiwerthigen*** Radicale, wie $=As(CH_3)_2$, welche, ähnlich dem Vinyl C_2H_3, auch einwerthig functioniren, dem Aluminium, und die sog. Kakodylsäure $As(CH_3)_2O.OH$ (S. 202) dem Aluminiummetahydrat $AlO.OH$ verglichen werden.

Es ergibt sich hieraus, dass die electronegativen Metalle durch schrittweise Bindung von Alkoholradicalen einen immer stärker ausgeprägten alkalisch-basischen Charakter gewinnen — ähnlich wie das auch bei den metalloïden Elementen, dem Schwefel, Phosphor, Arsen u. a. (vgl. S. 168, 198, 200) zur Geltung kommt.

Die ersten metallorganischen Verbindungen sind von Frankland dargestellt worden; besonders wichtig sind die Zinkalkyle als Ueberträger von Alkoholradicalen.

Bildungsweisen der Organometalle:

1. Einwirkung von Metallen (Mg, Zn, Hg) auf Jodalkyle.
2. Einwirkung von Metalllegirungen (Pb, Na) auf Jodalkyle (vgl. Bi-, Sb-, Sn-Alkylbildung).
3. Einwirkung von Metallen (K, Na, Be, Al) auf Organometalle (Zinkalkyle, Queksilberalkyle).
4. Einwirkung von Metallchloriden ($PbCl_2$) auf Organometalle (Zinkalkyle; vg. BCl_3, $SiCl_4$, $SnCl_4$, $GeCl_4$ auf Zinkalkyle).

Vgl. auch die Monometallverbindungen des Acetylens und des Monalkylacetylens (S. 106, 108).

A. Alkylverbindungen der Alkalimetalle.

Fügt man zu Zinkmethyl oder zu Zinkaethyl (S. 210) Kalium oder Natrium (Methode 3), so wird schon bei gewöhnlicher Temperatur Zink ausgeschieden, und aus der erhaltenen Lösung scheiden sich in der Kälte krystallinische Verbindungen ab. Die Lösung enthält viel unverändertes Zinkalkyl, scheint aber auch die Natrium- und Kaliumverbindungen zu enthalten, wenigstens reagirt sie in einigen Fällen anders als die Zinkalkyle. So absorbirt sie Kohlendioxyd unter Bildung von Salzen der Fettsäuren (Wanklyn, A. **111**, 234):

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5.CO_2Na \quad \text{Propionsaures Natrium.}$$

In reinem Zustande konnten jedoch diese leicht zersetzlichen Verbindungen nicht abgeschieden werden.

B. Alkylverbindungen der Metalle der Magnesiumgruppe.

Berylliumaethyl $Be(C_2H_5)_2$, nach Methode 3 dargestellt, kocht bei 185—188° und ist selbstentzündlich. **Berylliumpropyl** $Be(C_3H_7)_2$, Kp. 245°.

Magnesiumdimethyl $Mg(CH_3)_2$ und **Magnesiumdiaethyl** $Mg(C_2H_5)_2$, entstanden durch Einwirkung von Mg auf die entsprechenden Quecksilberverbindungen, bilden feste, weisse, sogar in CO_2-Atmosphäre selbstentzündliche Massen, die sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Entwicklung von Kohlenwasserstoff zersetzen. Mit Wasser reagiren sie wie die entsprechenden Zinkalkyle (A. **276**, 129).

Magnesiumhalogenalkyle wie Magnesiumbrom-, Magnesiumjodmethyl, Magnesiumbrom- und Magnesiumjodaethyl entstehen leicht bei der Einwirkung von Magnesiumpulver auf ätherische Lösungen der Halogenalkyle. Dabei lässt sich der Aether nicht durch andere Lösungsmittel ersetzen und man erhält die Magnesiumhalogenalkyle verbunden mit Aether nach Abdampfen des Lösungsäthers. Von dem Krystalläther durch Erhitzen auf 150° befreit bilden sie graue Massen, die sich an der Luft stark erwärmen, heftig auf Wasser reagiren und in Aether nicht mehr löslich sind. Beim Erhitzen für sich auf höhere Temperaturen zersetzen sie sich unter Bildung von Kohlenwasserstoffen. Die Magnesiumhalogenalkyle sind in aetherischer Lösung leicht darzustellen und in dieser Lösung ungemein reactionsfähig, so dass sie sich zu synthetischen Reactionen bequemer als die Zinkalkyle verwenden lassen. Sie vereinigen sich mit Aldehyden, Ketonen, Kohlendioxyd, Carbonsäureestern u. a. m. zu Verbindungen, durch deren Zersetzung mit angesäuertem Wasser primäre, secundäre, tertiäre Alkohole (S. 126), Alkylcarbonsäuren u. a. m. erhalten werden (C. 1901 I, 1000, 1195; II, 622; B. **34**, 2877; **35**, 2519).

C. Alkylzinkverbindungen.

Das Zinkmethyl und das Zinkaethyl wurden 1849 von Frankland entdeckt (A. **71**, 213; **85**, 329; **99**, 342). Die Zinkalkylverbindungen sind ihrer ausserordentlichen Reactionsfähigkeit wegen die wichtigsten Metallalkylverbindungen.

Bildungsweisen. 1. Bei der Einwirkung von Zink auf Jodalkyle bilden sich zunächst Alkylzinkjodide, die sich beim Erhitzen umsetzen in Zinkalkyl und Jodzink:

$$C_2H_5J + Zn = J.Zn.C_2H_5 \qquad 2J.Zn.C_2H_5 = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Erleichtert wird die Einwirkung durch vorheriges Anätzen der Zinkspähne, durch Anwendung von Zinknatrium oder Zinkkupfer. Zur Darstellung von Zinkaethyl verfährt man am bequemsten so, dass man Zinkspähne oder Zinkkupfer mit Jodaethyl übergiesst und im ersteren Falle etwas reines Zinkaethyl zusetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich alsdann die Bildung von $J.Zn.C_2H_5$, das sich in grossen durchsichtigen Krystallen abscheidet und durch Erhitzen im CO_2-Strom Zinkaethyl liefert (A. **152**, 220; B. **26**, R. 88; C. 1900 II, 560). In einer kochenden ätherischen Lösung von Jodaethyl löst sich Zink auf unter Bildung von $J.Zn.C_2H_5$ (C. 1901 II, 24).

2. Die Quecksilberalkyle setzen sich mit Zink unter Abscheidung von Hg zu Zinkalkylen um:

$$Hg(C_2H_5)_2 + Zn = Zn(C_2H_5)_2 + Hg.$$

Eigenschaften. Die Zinkalkyle sind farblose, unangenehm riechende Flüssigkeiten, die an der Luft stark rauchen und sich leicht entzünden; sie dürfen daher nur in einer Kohlensäureatmosphäre gehandhabt werden. Auf der Haut verursachen sie schmerzhafte Brandwunden.

Zinkmethyl $Zn(CH_3)_2$, D_{10} 1,386, kocht bei 46°. **Zinkaethyl** $Zn(C_2H_5)_2$, D_{18} 1,182, kocht bei 118°. Beide Körper erstarren beim Abkühlen (A. **261**, 59). **Zinkpropyl** $Zn(CH_2CH_2CH_3)_2$, Kp. 146°. **Zinkisopropyl** $Zn(C_3H_7)_2$, Kp. 136° (B. **26**, R. 380). **Zinkisobutyl** $Zn(C_4H_9)_2$, Kp. 166° (A. **223**, 168). **Zinkisoamyl** $Zn(C_5H_{11})_2$ kocht bei 210° (A. **130**, 122).

Umwandlungen. Die Zinkalkyle sind ausserordentlich reactionsfähig. 1. Durch Wasser werden sie stürmisch zersetzt unter Bildung von Paraffinen und Zinkhydroxyd (s. Methan, Aethan S. 87, 88).

2. Bei langsamer Oxydation an der Luft wird Sauerstoff addirt unter Bildung von hyperoxyd-ähnlichen Verbindungen, wie $(CH_3)_2ZnO_2$, die leicht explodiren und aus Jodkalium Jod ausscheiden (B. **23**, 394).

3. Mit Alkoholen reagiren die Zinkalkyle unter Bildung von Zinkalkoholaten und Paraffinen, je nach den Mengenverhältnissen entsteht z. B. das Aethylzinkaethylat oder das Zinkalkoholat neben Aethan (C. 1901 II, 1200)

$$Zn(C_2H_5)_2 \longrightarrow Zn\begin{matrix}O.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow Zn\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}.$$

4. Durch die freien Halogene werden die Zinkalkyle, wie auch die anderen Metallalkyle, zersetzt:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 2Br_2 = 2C_2H_5Br + ZnBr_2.$$

5. Die Zinkalkyle setzen sich leicht mit den Chloriden der Schwermetalle und der Metalloïde um, wobei die Alkylverbindungen der letzteren gebildet werden (S. 209).

6. Schwefeldioxyd wird von den Zinkalkylen absorbirt, unter Bildung von Zinksalzen der Sulfinsäuren (S. 209). 7. Bei der Einwirkung von NO auf Zinkdiaethyl entsteht eine krystallinische Verbindung, aus welcher durch Einwirkung von Wasser und CO_2 das Zinksalz der sog. **Dinitraethylsäure** $C_2H_5.N_2O_2H$ (A. **300**, 81) erhalten wird.

Besonders wichtig ist die Verwendung der Zinkalkyle, Zinkmethyl und Zinkaethyl, zu kernsynthetischen Reactionen:

1. Beim Erhitzen mit Alkyljodiden auf höhere Temperatur entstehen Kohlenwasserstoffe (S. 91).

2. Durch Einwirkung von Zinkalkylen, beziehungsweise Zink und Jodalkylen auf Aldehyde, Säurechloride, Säureanhydriden (C. 1901 II, 188), Ketone, Ameisensäureester, Essigsäureester, Lactone und chlorirte Aether entstehen Abkömmlinge von secundären, tertiären und primären Alkoholen, sowie von Ketonen, aus denen man diese Alkohole (S. 126, 127) und Ketone (S. 240) darstellen kann.

Dagegen erleiden Alkyloxyde und Alkylenoxyde durch Zinkalkyle keine Veränderung (B. **17**, 1968; C. 1901 II, 188).

D. Alkylcadmiumverbindungen.

Cadmiummethyl $Cd(CH_3)_2$ Kp. 104^0, erstarrt in einer Kältemischung. Es entsteht in sehr geringer Menge beim Erhitzen des Einwirkungsproductes von Cd auf Jodmethyl. In seinen Eigenschaften ist es dem Zinkmethyl nahe verwandt (A. **261**, 48).

E. Alkylquecksilberverbindungen.

Die Dialkylverbindungen entstehen 1. bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkyljodide unter Zusatz von Essigester. (Frankland, A. **130**, 105, 109). Die Rolle, welche der Essigester bei der Reaction spielt, ist noch nicht aufgeklärt:

$$2C_2H_5J + Hg.Na_2 = (C_2H_5)_2Hg + 2NaJ.$$

2. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Alkylquecksilberjodide.

3. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Alkylquecksilberjodide;

$$2C_2H_5HgJ + Zn(C_2H_5)_2 = 2(C_2H_5)_2Hg + ZnJ_2.$$

4. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Quecksilberchlorid:

$$HgCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_5)_2Hg + ZnCl_2.$$

Eigenschaften: Die Quecksilberdialkylverbindungen sind farblose, schwere Flüssigkeiten von schwachem, eigenthümlichem Geruch. Ihre Dämpfe wirken äusserst giftig. Durch Wasser, in dem sie wenig löslich sind, oder Luft erleiden sie keine Veränderung; beim Erhitzen sind sie leicht entzündlich. **Quecksilbermethyl**, *Mercurmethyl* $Hg(CH_3)_2$, D. 3,069, Kp. 95^0. **Quecksilberaethyl**, *Mercuraethyl* $Hg(C_2H_5)_2$, D. 2,44, Kp. 159^0, zerfällt bei 200^0 in Hg und Butan $C_2H_5.C_2H_5$; mit conc. SO_4H_2 behandelt gibt es Aethan (S. 89).

Die Monalkylverbindungen entstehen: 1. Durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide im Tageslicht: $C_2H_5J + Hg = C_2H_5.HgJ$.

2. Aus Dialkylquecksilberverbindungen a) durch Einwirkung von Halogenen, b) durch Halogenwasserstoffsäuren, c) durch Quecksilberchlorid.

Quecksilbermethyljodid CH_3HgJ, F. 143^0, glänzende, in Wasser unlösliche Blättchen. Mit NO_3Ag behandelt, geht es in **Methylquecksilbernitrat** $CH_3Hg.ONO_2$ über. **Quecksilberaethyljodid** C_2H_5HgJ wird durch Sonnenlicht in HgJ und C_4H_{10} gespalten. **Quecksilberallyljodid** C_3H_5HgJ F. 135^0, wird durch HJ in Propylen und HgJ_2 verwandelt.

Die Hydroxylverbindungen entstehen aus den Haloïdverbindungen durch feuchtes Silberoxyd:

$$C_2H_5HgCl + (AgOH) = C_2H_5.Hg.OH + AgCl.$$

Das **Aethylquecksilberhydroxyd** C_2H_5HgOH ist eine dicke, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet.

Durch Einwirkung von Aethylen auf Mercurisalze entstehen Quecksilberverbindungen, die sich vom Glycol ableiten (B. **34**, 2910).

F. Alkylverbindungen der Metalle der Aluminiumgruppe.

Die Alkylaluminium-verbindungen schliessen sich denen des Bors (S. 205) an; sie entstehen durch Einwirkung der Quecksilberalkyle auf Aluminiumfeile.

Aluminiumtrimethyl $Al(CH_3)_3$, Kp. 130°, **Aluminiumtriaethyl** $Al(C_2H_5)_3$, Kp. 194°, sind farblose, selbstentzündliche Flüssigkeiten, die sich mit Wasser stürmisch in CH_4 bezw. C_2H_6 und Aluminiumoxydhydrat zersetzen. Ihre Dampfdichten scheinen mehr für die Formeln $Al(C_2H_5)_3$ als $Al_2(C_2H_5)_6$ zu sprechen (B. **22**, 551; Z. physik. Ch. **8**, 164).

Die Alkylverbindungen des dreiwerthigen Galliums und Indiums sind noch nicht erhalten worden.

Vom Thallium sind nur die Diaethylverbindungen bekannt. **Thalliumdiaethylchlorid** $Tl(C_2H_5)_2Cl$ bildet sich bei der Einwirkung von Zinkaethyl auf Thalliumchlorid. Durch doppelte Umsetzung mit Silbersalzen lassen sich aus ihm Thalliumdiaethyl-Salze darstellen, wie $Tl(C_2H_5)_2O.NO_2$. Durch Umsetzung des Sulfates mit Baryumoxydhydrat erhält man **Thalliumdiaethylhydroxyd** $Tl(C_2H_5)_2OH$, das in Wasser leicht löslich ist, in glänzenden Nadeln krystallisirt und stark alkalisch reagirt.

G. Alkylverbindungen des Bleis.

Die Alkylverbindungen des Bleis schliessen sich an die Zinnalkylverbindungen (S. 206) an, nur existiren keine Alkylderivate, die auf ein Atom Blei zwei Alkylreste enthielten, in denen das Blei wie in den meisten anorganischen Bleiverbindungen zweiwerthig wäre.

Die Alkylbleiverbindungen entstehen: 1. Durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chlorblei: $Pb(C_2H_5)_4$; 2. durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Bleinatrium: $Pb_2(C_2H_5)_6$.

Bleitetramethyl $Pb(CH_3)_4$, Kp. 110°. **Bleitetraethyl** $Pb(C_2H_5)_4$, *Plumbaethyl*, und **Bleitriaethyl**, *Di-plumbhexaethyl* $Pb_2(C_2H_5)_6$ sind ölige, nicht unzersetzt destillirende Flüssigkeiten.

Bleitriaethyljodid $Pb(C_2H_5)_3J$ entsteht aus Bleitetraethyl und Bleitriaethyl mit Jod; es verwandelt sich mit feuchtem Silberoxyd in eine dicke, in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirt und mit Säuren Salze bildet. Das **Bleitriaethylsulfat** $[Pb(C_2H_5)_3]_2SO_4$ ist in Wasser schwer löslich.

2. Aldehyde und 3. Ketone.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurden die engen genetischen Beziehungen entwickelt, die zwischen den primären Alkoholen, Aldehyden und Monocarbonsäuren einer- und den secundären Alkoholen und den Ketonen andrerseits bestehen (S. 122).

Die Aldehyde und Ketone enthalten die *Carbonyl* genannte Gruppe CO, welche in den Ketonen mit zwei Alkylen, in den Aldehyden aber mit nur einem Alkyl und mit einem Wasserstoffatom verbunden ist:

Aldehyd

Dimethylketon.

Es findet hierdurch die Aehnlichkeit und die Verschiedenheit der Aldehyde und Ketone in ihrem Gesammtcharakter einen Ausdruck.

Aldehyde und Ketone lassen sich als Oxyde zweiwerthiger Radicale auffassen oder als Anhydride solcher *zweisäurigen Alkohole* oder *Glycole*, bei denen die beiden Hydroxylgruppen an ein und demselben end- oder mittelständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Immer dann, wenn die Bildung derartiger Dihydroxylverbindungen $>C\langle^{O-H}_{O-H}$ zu erwarten wäre, tritt, mit vereinzelten Ausnahmen unter Anhydridbildung, also Abspaltung von Wasser, doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff ein, es entsteht die Carbonylgruppe >C. O. Dagegen sind Aether dieser zweisäurigen Alkohole, der Orthoaldehyde und Orthoketone, existenzfähig, z. B. $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ und $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_3$.

Gemeinsam sind den Aldehyden und Ketonen folgende Hauptbildungsweisen:

1. Oxydation der Alkohole, wobei die primären Alkohole Aldehyde, die secundären aber Ketone bilden (S. 123).

Bei der Oxydation schiebt sich ein Sauerstoffatom zwischen ein Wasserstoffatom und das Kohlenstoffatom, an dem die Hydroxylgruppe steht. Im Moment der Bildung spaltet der erwartete zweisäurige Alkohol Wasser ab, es entsteht sein Anhydrid: ein Aldehyd oder Keton:

$$\underset{\text{prim. Alkohol}}{CH_3{-}CH_2OH} \xrightarrow{O} \underset{\text{nicht existenzfähig}}{(CH_3CH\langle^{OH}_{OH})} \longrightarrow \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3C\langle^{O}_{H}} + H_2O$$

$$\underset{\text{sec. Propylalkohol}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CHOH} \xrightarrow{O} \underset{\text{nicht existenzfähig}}{\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\langle^{OH}_{OH}\right)} \longrightarrow \underset{\text{Aceton.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}O} + H_2O$$

Durch weitere Oxydation gehen die Aldehyde in Säuren über, sie sind die *Wasserstoffverbindungen der Säureradicale*, während die Ketone nur unter Zersetzung oxydirt werden können.

Andrerseits gehen die Aldehyde durch Addition von Wasserstoff in primäre, die Ketone aber in secundäre Alkohole über:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{CH_3.CHO} + 2H = \underset{\text{Aethylalkohol}}{CH_3CH_2.OH}$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + 2H = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH.$$

Man kann die Aldehyde und Ketone in Beziehung auf ihre Additionsfähigkeit von Wasserstoff mit den Verbindungen vergleichen, die doppelt gebundene Kohlenstoffatome enthalten und ebenfalls unter Lösung der doppelten Bindung Wasserstoff addiren. Derartige Verbindungen mit doppelt (oder dreifach) unter einander

gebundenen Kohlenstoffatomen im Molecül nennt man bekanntlich »*ungesättigte Kohlenstoffverbindungen*« (S. 84) im engeren Sinn. Man kann diesen Begriff erweitern und auch diejenigen Kohlenstoffverbindungen als »*ungesättigte*« auffassen, welche Atome anderer Elemente doppelt oder dreifach mit Kohlenstoff verbunden enthalten. Von diesem Gesichtspunkt aus sind die Aldehyde und die Ketone ungesättigte Verbindungen (S. 28), und in der That beruhen die meisten Reactionen beider Körperklassen auf der Additionsfähigkeit der ungesättigten Carbonylgruppe.

2. Trockene Destillation eines Gemenges der Calcium- oder besser der Baryumsalze zweier einbasischer Fettsäuren. Wenn hierbei die eine Säure Ameisensäure ist, so entstehen Aldehyde; durch den Wasserstoff des Formiates wird die Säure reducirt:

$$\begin{matrix}HCOO\\HCOO\end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = \begin{matrix}CH_3COH\\CH_3COH\end{matrix} + 2CO_3Ca$$

Calciumformiat Calciumacetat Acetaldehyd.

In allen anderen Fällen werden Ketone gebildet, und zwar einfache mit zwei gleichen Alkylen oder gemischte mit zwei ungleichen Alkylen:

$$\begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3Ca$$

Aceton

$$\begin{matrix}C_2H_5COO\\C_2H_5COO\end{matrix}\!\!>\!Ca + \begin{matrix}CH_3COO\\CH_3COO\end{matrix}\!\!>\!Ca = 2\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + 2CO_3Ca$$

Calciumpropionat Aethylmethylketon.

Eine Ausdehnung dieser Reaction auf die Calciumsalze der Adipinsäure, Pimelinsäure und Korksäure führt zu Cycloparaffinketonen.

2 A. Aldehyde der Grenzreihe, Paraffinaldehyde $C_nH_{2n+1}.CHO$.

Die Aldehyde zeigen in ihren Eigenschaften eine ähnliche Abstufung wie die Alkohole. Die niederen Glieder sind flüchtige, in Wasser lösliche Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruch, die höheren sind dagegen fest, in Wasser unlöslich und nicht mehr unzersetzt destillirbar; im Allgemeinen sind sie flüchtiger und in Wasser schwerer löslich als die Alkohole. In chemischer Beziehung sind die Aldehyde neutrale Körper.

Bildungsweisen: 1. Durch Oxydation der primären Alkohole, wobei die $-CH_2OH$ Gruppe in die $-CHO$ Gruppe übergeht (S. 213).

Diese Oxydation kann durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Platinschwamm, durch Kaliumdichromat oder MnO_2 und verdünnte Schwefelsäure (B. **5**, 699) ausgeführt werden. Ebenso wirkt Chlor zunächst oxydirend auf primäre Alkohole, alsdann werden die Alkylgruppen der entstandenen Aldehyde chlorirt (S. 217).

2. Beim Leiten von Alkoholen durch glühende Röhren (B. **34**, 596, 3579).

3. Durch Erhitzen der Calciumsalze der Fettsäuren mit Calciumformiat, eine Operation, die man bei schwer flüchtigen Aldehyden im luftverdünnten Raum ausführt (S. 61) (B. **18**, 1413).

4. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam oder besser Natrium in feuchter aetherischer Lösung) (B. **29**, R. 662) auf die Chloride der Säureradicale oder ihre Oxyde, die Säureanhydride:

$$\underset{\text{Acetylchlorid}}{CH_3.COCl} + 2H = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{CH_3.COH} + HCl$$

$$\underset{\text{Essigsäureanhydrid}}{\begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}\!\!>\!O} + 4H = \underset{\text{Aethylaldehyd}}{2CH_3.COH} + H_2O$$

Den Bildungsweisen 2. und 3. entsprechend können die Aldehyde als *Wasserstoffverbindungen* der *Säureradicale* betrachtet werden.

5. Aus den sog. Aldehydchloriden durch Erhitzen mit Wasser oder mit Wasser und Bleioxyd.

6. Aus den aether- und esterartigen Verbindungen, wie Acetal $CH_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$ und Aethylidendiacetat $CH_3CH\langle^{OCOCH_3}_{OCOCH_3}$ durch Verseifen mittelst Alkalien oder Schwefelsäure.

Nach den Bildungsweisen 5. und 6. sollten zunächst Dihydroxylverbindungen entstehen, *Glycole*, allein dieselben gehen sofort unter Abspaltung von Wasser in Aldehyde über (S. 213):

$$CH_3CH\langle^{Cl}_{Cl};\qquad CH_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} \longrightarrow (CH_3CH\langle^{OH}_{OH}) \longrightarrow CH_3CHO.$$

7. Paraffinaldehyde bilden sich aus den Natriumsalzen der Mononitroparaffine, welche die Nitrogruppe am endständigen Kohlenstoffatom enthalten beim Behandeln mit Säuren (B. **29**, 1223) (S. 177).

8. Auch aus vielen Additionsproducten lassen sich die Aldehyde wieder gewinnen (S. 218), vor allem aus den Aldehydammoniaken und den Doppelverbindungen mit Alkalidisulfiten.

9. Aus den α-Monoxycarbonsäuren entstehen beim Behandeln mit Schwefelsäure Aldehyde unter Abspaltung von Ameisensäure oder deren Zersetzungsproducten CO und H_2O:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3CH(OH)CO_2H} = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3CHO} + \underset{\text{Ameisensäure.}}{HCOOH}$$

Siehe auch die Spaltung der Alkalisalze von prim. Nitroparaffinen (S. 177), der sec. Chloramine (S. 193) und der gemischten Nitramine (S. 194).

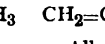
Anhang. Aldehyde entstehen häufig als Spaltungsproducte bei der Oxydation verwickelt zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, wie der Eiweissstoffe, durch Oxydation mit MnO_2 und verdünnter Schwefelsäure oder mittelst Chromsäurelösung.

Nomenclatur und Isomerie. Empirisch unterscheiden sich die Aldehyde von den Alkoholen durch einen Mindergehalt von 2H; daher auch ihr von Liebig gebildeter Name, zusammengezogen aus *Alkohol dehydrogenatus*, z. B. *Aethylaldehyd*, *Propylaldehyd* u. s. w. Ihre nahen Beziehungen zu den Säuren finden auch in den von letzteren abgeleiteten Benennungen Ausdruck, wie *Acetaldehyd*, *Propionaldehyd* u. s. w.

Nach der »Genfer Nomenclatur« sind die Namen der Aldehyde aus den Namen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Anhängung der Silbe »*al*« zu bilden, also Aethyl- oder Acetaldehyd = [*Aethanal*] (S. 52).

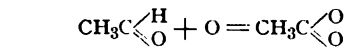
Da jedem primären Alkohol ein Aldehyd entspricht, so ist die Zahl der isomeren Aldehyde von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt (S. 122).

Die Aldehyde sind mit den Ketonen, den ungesättigten Allylalkoholen und den Anhydriden der Aethylenglycolreihe mit gleicher Kohlenstoffzahl isomer, z. B.:

CH_3CH_2CHO isomer mit	$CH_3CO.CH_3$	$CH_2{=}CHCH_2OH$	
Propylaldehyd	Aceton	Allylalkohol	Trimethylenoxyd.

Umwandlungen der Aldehyde: A. *Reactionen, bei denen der Kohlenstoffkern der Aldehyde derselbe bleibt.*

1. Durch Oxydation gehen die Aldehyde in Monocarbonsäuren von gleich grossem Kohlenstoffgehalt über. Die Aldehyde sind kräftige Reductionsmittel:



Die leichte Oxydirbarkeit der Aldehyde veranlasst einige für die Erkennung und den Nachweis derselben wichtige Reactionen: Aus schwach ammoniakalischer Silbernitratlösung scheidet Aldehyd einen *Silberspiegel* ab. Auch alkalische Kupferlösungen werden reducirt.

Ferner röthen Aldehydlösungen eine durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung. Aldehyde bewirken in einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure in Natronlauge bei Zusatz von Natriumamalgam eine violettrothe Färbung. (Ueber Ausnahmen einer- und Ausdehnung dieser Reactionen andrerseits vgl. B. **14**, 675, 791, 1848; **15**, 1635, 1828; **16**, 657; **17**, R. 385.)

Leitet man durch die heisse Lösung eines Aldehydes, wie Paraldehyd in alkoholischem Kali Sauerstoff oder Luft, so nimmt man im Dunkeln ein deutliches Leuchten wahr; in gleicher Weise verhalten sich viele Aldehydderivate, wie auch Traubenzucker (B. **10**, 321). Aldehyde nehmen Sauerstoff aus der Luft auf. In einer solchen Flüssigkeit befindet sich der Sauerstoff in einem Zustand, in dem er aus Jodkaliumlösung Jod ausscheidet, ähnlich wie Ozon (B. **29**, 1454).

2. Durch Alkalien wird der Acetaldehyd verharzt; andere werden durch alkoh. Alkalilösungen in Säuren und Alkohole um-

gewandelt, besonders zeigen aromatische Aldehyde Benzaldehyd Bd. II) diese Reaction, bei denen die sog. Aldolcondensation (S. 219 nicht möglich ist. Bei aliphatischen Aldehyden ist mittelst Barytwasser ein ähnlicher Reactionsverlauf bei Isobutyraldehyd erreicht worden (C. 1901 II, 762). Als nächstes Product der Reaction hat man in diesem Falle die Bildung des Carbonsäureester eines Alkohols anzunehmen, der alsdann durch das Barytwasser gespalten wird:

$$2(CH_3)_2.CHCHO \longrightarrow (CH_3)_2CHC\begin{cases} H \\ H \\ O\_CO.CH(CH_3)_2 \end{cases}$$

$$\downarrow (CH_3)_2CHCH_2OH + CO_2H.CH(CH_3)_2$$

Dagegen wird der Isobutyraldehyd durch Kalilauge aldolartig condensirt und dann in den basischen Ester eines Glycols verwandelt, der weiterhin in das Glycol und Isobuttersäure gespalten wird (vgl. Glycole).

Auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung der Aldehyde beruht eine grosse Anzahl von Additionsreactionen, die theilweise von einer Abspaltung von Wasser unmittelbar gefolgt sind.

3. Durch Addition von nascirendem Wasserstoff gehen die Aldehyde in die *primären Alkohole* über (S. 125), aus denen sie durch Oxydation entstehen:

$$CH_3CHO + 2H = CH_3CH_2OH.$$

4. Verhalten der Aldehyde gegen Wasser und gegen Alkohole. a. Mit Wasser vereinigen sich die Aldehyde für gewöhnlich nicht (S. 221: $CH_2(OH)_2$), jedoch vermögen dies die polyhalogensubstituirten Aldehyde, wie *Chloral*, *Bromal*, *Butylchloral* (S. 225, 226), welche mit Wasser leicht spaltbare *Hydrate* liefern, Vertreter der zweisäurigen Alkohole oder Glycole, deren beide Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen:

$$CCl_3CH\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}, \qquad CBr_3CH\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}, \qquad CH_3CHCl.CCl_2CH\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$$

Chloralhydrat Trichloraethylidenglycol. Bromalhydrat Butylchloralhydrat

b) Mit Alkoholen vereinigen sich additionell ebenfalls nur die polyhalogensubstituirten Aldehyde, wie Chloral, zu *Aldehydalkoholaten*:

$$CCl_3CH\begin{cases} OC_2H_5 \\ OH \end{cases} \quad \text{Chloralalkoholat.}$$

c) Die gewöhnlichen Aldehyde setzen sich bei 100° mit den Alkoholen leicht um zu den sog. *Acetalen* (S. 228):

$$CH_3.CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3.CH\begin{cases} O.C_2H_5 \\ O.C_2H_5 \end{cases} + H_2O$$

Acetal od. Aethyliden-diaethylaether.

5. Verhalten der Aldehyde gegen Schwefelwasserstoff und Mercaptane: a) Mit *Schwefelwasserstoff* und Salzsäure gehen die Aldehyde in *Trithioaldehyde* über.

b) Mit *geschwefelten Alkoholen* oder *Mercaptanen* erfolgt eine Acetalbildung erst unter dem Einfluss von Salzsäure (S. 233).

6. Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Aldehyde zu Estern der in freiem Zustand unbeständigen zweisäurigen Alkohole oder Glycole, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann (S. 213, 214):

$$CH_3.CHO + \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O = CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} O.C_2H_3O \\ O.C_2H_3O \end{matrix}$$

Aethyliden-diacetat.

7. Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich die Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen:

$$CH_3.CHO + SO_3NaH = CH_3.CH\!<\!\begin{matrix} OH \\ SO_3Na \end{matrix}$$

welche als Salze von *Oxysulfosäuren* aufzufassen sind. Durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Sodalösung werden aus diesen Salzen wieder die Aldehyde abgeschieden. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Reinigung der Aldehyde und zur Trennung von anderen Körpern.

8. Verhalten der Aldehyde gegen Ammoniak, primäre Alkylamine, Hydroxylamin und Phenylhydrazin ($C_6H_5NH.NH_2$). a) Mit Ammoniak vereinigen sich viele Aldehyde zu krystallinischen Verbindungen, welche Aldehydammoniake genannt werden. Dieselben sind in Wasser leicht löslich, nicht aber in Aether und werden daher aus der ätherischen Lösung der Aldehyde durch NH_3-Gas krystallinisch gefällt. Sie sind ziemlich unbeständig und werden durch verdünnte Säuren wieder in ihre Componenten gespalten. Beim Erhitzen der Aldehydammoniake entstehen Pyridinbasen.

b) Mit primären Aminen vereinigen sich die Aldehyde unter Wasserabspaltung zu Aldehydimiden (S. 184).

c) Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu sog. Aldoximen (V. Meyer, B. 15, 2878). Offenbar entsteht auch hier zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes, unbeständiges Zwischenproduct (vgl. Chloralhydroxylamin, S. 236):

$$CH_3C\!<\!\begin{matrix} O \\ H \end{matrix} \xrightarrow{NH_2OH} \left(CH_3C\!<\!\begin{matrix} NHOH \\ OH \\ H \end{matrix}\right) \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{:}NOH.$$

d) Ebenso verhalten sich die Aldehyde gegen *Phenylhydrazin*, es entstehen unter Abspaltung von Wasser: Hydrazone (E. Fischer):

$$CH_3.CHO + H_2N.HN.C_6H_5 = CH_3.CH{:}N.NHC_6H_5 + H_2O,$$

welche zur Charakterisirung und Erkennung der Aldehyde dienen können. Durch Kochen mit Säuren zerfallen Aldoxime und Hydrazone unter Wasseraufnahme in ihre Generatoren. Durch Reduction gehen sie in primäre Amine über (S. 184).

e) Wie Phenylhydrazin verhalten sich auch Hydrazin, Semicarbazid (s. d.) p-Amido-dimethylanilin (B. **17**, 2939), Amidophenole und andere aromatische Basen (Schiff, B. **25**, 2020) gegen Aldehyde.

9. Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Aldehyde entstehen Verbindungen, aus denen durch Wasser Oxyalkylphosphinsäuren, wie $CH_3CH(OH)PO(OH)_2$ gebildet werden (B. **18**, R. 111).

10. Mittelst Phosphorpentachlorid und Phosphortrichloriddibromid kann man den Aldehydsauerstoff durch Chlor oder Brom ersetzen und so Dichloride und Dibromide bereiten, welche die beiden Halogenatome an einem endständigen Kohlenstoffatom enthalten (S. 113):

$$CH_3CHO + PCl_5 = CH_3CHCl_2 + POCl_3.$$

11. Durch Brom, sowie Jod und Jodsäure, werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Aldehyde substituirt.

12. Die Anfangsglieder der homologen Reihe der Aldehyde polymerisiren sich leicht. Die Polymerisation der Aldehyde und der Thialdehyde beruht auf einer Verkettung mehrerer Aldehydradicale ($CH_3.CH=$) mittelst der Sauerstoff- oder Schwefelatome (A. **208**, 44), eine Erscheinung, die bei dem Formaldehyd und dem Acetaldehyd eingehend besprochen werden wird (S. 221, 222).

B. *Kernsynthetische Reactionen der Aldehyde.*

1. Aldolcondensation. Zwei (oder mehr) Aldehydmolecüle vermögen sich unter den geeigneten Bedingungen durch Kohlenstoffbindung zu verketten. Es entstehen durch Vereinigung von 2 Aldehydmolecülen Aldehydalkohole, z. B. aus Acetaldehyd: *Aldol* (Wurtz) oder β-*Oxybutyraldehyd* $CH_3CHOH.CH_2CHO$ (s. d.) oder von 3 Aldehydmolecülen Fettsäureester von Glycolen, z. B. aus Isobutyraldehyd: *Monoisobutyryloktylglycol* $(CH_3)_2.CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CH_2OCO.C(CH_3)_2$ (C. 1898 II, 416).

In derselben Weise vermögen sich Aldehyd oder Chloral und Aceton (S. 244), Aldehyd und Malonsäureester oder Cyanessigester u. a. m. mit einander zu verbinden, nur gehen fast immer die zunächst entstandenen Oxyverbindungen unter Abspaltung von Wasser in ungesättigte Körper über: Aldol in *Crotonaldehyd* $CH_3CH=CH.CHO$. Ist dagegen die Aldehydogruppe an ein secundäres Alkoholradical gebunden, so tritt wohl die Aldolbildung ein, aber aus dem enstandenen Aldol kann sich kein Olefinaldehyd bilden. Ist das Alkoholradical ein tertiäres, das an der Aldehydgruppe steht, so bleibt die Aldolbildung aus (C. 1901 I, 1266).

Derartige Kernsynthesen bezeichnet man häufig als **Condensationsreactionen.** Als Mittel zur Herbeiführung einer Condensationsreaction dienen

Mineralsäuren, Chlorzink, Alkalilaugen, Natriumacetat-, Cyankaliumlösung u. a. m. Wir werden Condensationsreactionen, bei denen ein aliphatischer Aldehyd als einer der Generatoren eine Rolle spielt, noch mehrfach begegnen. Besonders hat man nach einer von Perkin sen. bei den aromatischen Aldehyden entdeckten Reaction Aldehyde und Essigsäure, sowie Monoalkylessigsäuren zu ungesättigten Monocarbonsäuren mit einander zu vereinigen vermocht, s. *Nonylensäure*. In ähnlicher Weise verbinden sich Aldehyde mit Bernsteinsäure zu γ-Lactoncarbonsäuren, den *Paraconsäuren* (s. d.).

2. Durch Reduction mit Magnesiumamalgam wird Acetaldehyd zu βγ-Dioxybutan oder sym. Dimethylglycol reducirt (C. 1902 I, 743), eine Reaction, die der Bildung des Pinakons oder Tetramethylglycols aus Aceton entspricht.

3. Aldehyde vermögen sich mit Zinkalkylen unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung zu vereinigen. Durch Einwirkung von Wasser auf das Additionsproduct entsteht ein secundärer Alkohol (S. 127). Verwendet man Jodallyl und Zink, so entstehen Olefinalkohole (S. 147).

4. a) Die Aldehyde vereinigen sich mit Cyanwasserstoffsäure zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den *Nitrilen* von *α-Oxysäuren* (s. d.), welche im Anschluss an die *α-Oxysäuren* abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:

$$CH_3CHO + CNH = CH_3CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} \xrightarrow{HCl} CH_3CH\begin{matrix}CO_2H\\OH\end{matrix}$$

Milchsäure.

b) Mit Cyanammonium vereinigen sich die Aldehyde unter Abspaltung von Wasser zu den *Nitrilen von α-Amidosäuren*, wie $CH_3CH\begin{matrix}NH_2\\CN\end{matrix}$, aus denen man mit Salzsäure die Amidosäuren (s. d.) gewinnt. Dieselben *Amidonitrile* entstehen mit CNH aus den Aldehydammoniaken und mit NH_3 aus den Oxycyaniden. Cyanide von α-Anilido- und α-Phenylhydrazidosäuren entstehen durch Anlagerung von Blausäure an die *aliphatischen Aldehydaniline* und *Aldehydphenylhydrazone* (B. **25**, 2020).

Formaldehyd, *Methylaldehyd* [*Methanal*] $H.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$, von A. W. Hofmann entdeckt und früher nur in wässeriger Lösung und in Dampfform bekannt, lässt sich, wie Kekulé zeigte, durch starke Abkühlung zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei etwa —21° kocht, bei —92° etwa schmilzt (B. **34**, 635) D_{-80} 0,9172, D_{-20} 0,8153. Bei —20° verwandelt sich der verflüssigte Formaldehyd langsam, bei gewöhnlicher Temperatur rasch und unter knatterndem Geräusch, in *Trioxymethylen* $(CH_2O)_3$ (B. **25**, 2435) — eine schon vor dem einfachen Formaldehyd bekannt gewordene polymere Modification — das beim Erhitzen in Molecüle des einfachen Formaldehydes zerfällt. Der Formaldehyd besitzt einen stechenden, durchdringenden Geruch und tötet Bakterien der verschiedensten Art. Er findet unter dem Namen *Formalin* in Lösung oder in Gasform als Desinfections-

mittel Verwendung (B. **27**, R. 757, 803; **28**, R. 938; **29**, R. 178, 288, 426; C. 1900 I, 263, 791).

Bildungsweisen: 1. Formaldehyd entsteht; wenn man die Dämpfe von *Methylalkohol* mit Luft gemengt über eine glühende Platinspirale oder ein glühendes Kupferdrahtnetz leitet (J. pr. Ch. **33**, 321; B. **19**, 2133; **20**, 144; A. **243**, 335). Man hat Lampen zur Erzeugung des Formaldehyds eingerichtet, in denen Methylalkohol bei Anwesenheit von glühendem Platindrahtnetz oxydirt wird, vgl. z. B. B. **28**, 261.

2. Auch bei Einwirkung von Chlor und Brom auf Methylalkohol entsteht Formaldehyd (B. **26**, 268), der durch Chlor und Brom im Sonnenlicht unter Halogenwasserstoffbildung in CO übergeht (B. **29**, R. 88). 3. In kleiner Menge bei der Destillation von *Calciumformiat*. 4. Beim Erwärmen von *Methylal* $CH_2(OCH_3)_2$ (S. 228) mit Schwefelsäure (B. **19**, 1841). 5. Aus Glycolaldehyd, indem man dessen Oxim in das Acetylglyconitril $CH_3CO.O.CH_2CN$ umwandelt, dieses mit ammoniakalischer Silberlösung zersetzt, vom Silbercyanid abfiltrirt und das Filtrat mit SO_4H_2 destillirt (C. 1900 II, 312).

Technisch wird der Formaldehyd in der Fabrik von Mercklin und Lösekann in Seelze bei Hannover aus Methylalkohol bereitet und seine 40procentige Lösung sammt zahlreichen Formaldehydabkömmlingen in den Handel gebracht. Man bestimmt den Gehalt an Formaldehyd durch Umwandlung in *Hexamethylentetramin* $(CH_2)_6N_4$ (B. **16**, 1333; **22**, 1565, 1929; **26**, R. 415) oder in Dimethylphenylhydrazinodiphenyl (B. **32**, 1961). Der Formaldehyd vermag sich bei Anwesenheit von Aetzkalk zu α-Acrose oder (d + l) Fructose (s. d.) zu condensiren; mit Acetaldehyd zu *Pentaerythrit* (s. d.) $C(CH_2OH)_4$ (B. **26**, R. 713). In ähnlicher Weise condensirt sich Formaldehyd mit ketonartigen Verbindungen u. a. m. Vgl. auch Glycolsäure.

Bei den zahlreichen Reactionen des Formaldehyds tritt der Sauerstoff des Formaldehyds mit zwei Wasserstoffatomen der reagirenden Substanzen als Wasser aus und zwar sowohl an Kohlenstoff wie an Stickstoff oder Sauerstoff gebundener Wasserstoff. Auf diese Weise entstehen z. B. Diphenylmethanderivate, Methylenanilin und die Formale mehratomiger Alkohole (A. **289**, 20).

Die *polymeren Modificationen des Formaldehyds*. Die concentrirte wässerige Lösung des Formaldehyds enthält wahrscheinlich ausser dem flüchtigen CH_2O noch das Hydrat $CH_2\langle^{OH}_{OH}$, d. h. das *hypoth. Methylenglycol* und nicht flüchtige *Polyhydrate*, wie $(CH_2)_2O(OH)_2$, welche den Polyaethylenglycolen entsprechen (s. d.). Die Moleculargewichtsbestimmung der Lösung nach Raoult (S. 20) ergibt daher wechselnde Werthe (B. **21**, 3503; **22**, 472). Beim völligen Eindampfen der Lösung (s. o.) condensiren sich die Hydrate zu dem festen Anhydrid $(CH_2O)n$, dem sog. Paraformaldehyd, der in Wasser löslich ist, vielleicht Diformaldehyd $(CH_2O)_2$.

Trioxymethylen $(CH_2O)_3$ oder *Metaformaldehyd* von Butlerow entdeckt, unterscheidet sich von dem sog. Paraformaldehyd, dessen Einheitlichkeit übrigens noch nicht sicher festgestellt ist, durch seine Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether. Es bildet eine undeutlich krystallinische Masse, schmilzt bei 171—172° und entsteht aus dem einfachen Formaldehyd (s. o.), ferner durch Einwirkung von Ag_2O auf *Methylenjodid*, aus *Methylendiacetat* und H_2O

bei 100°, aus *Glycolsäure* beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, aus Monochloressigsäure beim Leiten durch ein rothglühendes Rohr (C. 1898 I, 372.

Beim Erhitzen für sich geht es in einfachen Formaldehyd über, wie die Bestimmung seiner Dampfdichte zeigt. Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 130° liefert es eine Lösung von Formaldehyd, bei längerem Erhitzen entsteht Kohlendioxyd und Methylalkohol (B. **29**, R. 688).

α-Trioxymethylen $(CH_2O)_3$, aus trockenem *Trioxymethylen* mit einer Spur concentrirter SO_4H_2 bei 115°, F. 60—61° (B. **17**, R. 566).

Die polymeren Modificationen des Formaldehydes sind noch nicht mit dem Erfolg untersucht wie die polymeren Acetaldehyde.

Aethylaldehyd, Acetaldehyd, *Aethylidenoxyd [Aethanal]* $CH_3.CHO$, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen aus: 1. Aethylalkohol, 2. Calciumacetat, 3. Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, 4. Aethylidenchlorid, 5. Acetal und Aethylidendiacetat, 6. aus Milchsäure, 7. aus Natriumnitroaethan, 8. aus Acetylen (S. 106.) Er findet sich im Vorlauf bei der Spiritusrectification und entsteht durch Oxydation von Alkohol beim Filtriren durch Holzkohle (S. 138).

Geschichte. Schon Scheele beobachtete 1774 die Bildung des Aldehydes bei der Oxydation des Alkohols mit Braunstein und Schwefelsäure. Aber erst Döbereiner isolirte den Aldehyd in Form von Aldehydammoniak, das er Liebig zur Untersuchung übergab, der nunmehr die Zusammensetzung des Aldehyds und sein Verhältniss zum Alkohol feststellte; er führte den Namen *Al*(kohol)-*dehyd*(rogenatus) in die Wissenschaft ein (A. **14**, 133; **22**, 273; **25**, 17). Der gewöhnliche Aldehyd polymerisirt sich leicht zu flüssigem Paraldehyd, den Fehling, und festem Metaldehyd, den Liebig zuerst beobachtete. Kekulé und Zincke stellten die Bildungsbedingungen der Aldehydmodificationen fest und brachten Klarheit in diese verwickelten Reactionsverhältnisse (A. **162**, 125).

Darstellung. Zu 90 pctigem Aethylalkohol (3 Th.) lässt man ein Oxydationsgemisch tropfen, hergestellt aus (B. **27**, R. 471) Kaliumbichromat (3 Th.) mit Wasser (12 Th.) und conc. SO_4H_2 (4 Th.). Der beim Destilliren erhaltene Aldehyd wird aus ätherischer Lösung mit NH_3 als Aldehydammoniak ausgeschieden, aus diesem durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Leiten der Dämpfe über $CaCl_2$ entwässert.

Aethylaldehyd ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, die bei 20,8° kocht und bei −120° schmilzt (B. **38**, 638); D_0 0,8009. Er mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Aether und Alkohol und wird technisch bereitet, um *Paraldehyd* und *Chinaldin* (s. d.) daraus zu gewinnen.

Polymere Aldehyde. Durch geringe Mengen von Säuren (HCl,SO_2) oder Salzen ($ZnCl_2$, CH_3CO_2Na u. s. w.) verwandelt sich Aldehyd bei gewöhnlicher Temperatur in **Paraldehyd** $(C_2H_4O)_3$; besonders schnell erfolgt die Umwandlung, unter Erwärmung und Contraction, wenn man zu Aldehyd einen Tropfen Schwefelsäure hinzufügt. Der Paraldehyd ist eine farblose, bei 124° kochende, Flüssigkeit vom D_{20} 0,9943. Er löst sich in etwa 12 Volumen Wasser, und zwar in der Kälte leichter als in der Wärme, was auf die Bildung eines

Hydrates hinweist. Die Dampfdichte entspricht der Formel $C_6H_{12}O_3$. Als Schlafmittel findet der Paraldehyd medicinische Verwendung. Destillirt man den Paraldehyd mit etwas Schwefelsäure, so geht gewöhnlicher Aldehyd über. Bei 0^0 geht er mit Brom ohne Aufspaltung in Parabromacetaldehyd über (C. 1900 I, 1201).

Metaldehyd $(C_2H_4O)_3$ bildet sich bei Einwirkung derselben Reagentien auf gew. Aldehyd bei Temperaturen unter 0^0. Er ist ein weisser krystallinischer Körper, der in Wasser unlöslich ist, in heissem Alkohol und Aether aber sich leicht löst. Beim Erhitzen sublimirt er bei 112—115^0, ohne vorher zu schmelzen, unter theilweiser Zersetzung in gew. Aldehyd; erhitzt man ihn im zugeschmolzenen Rohr, so ist die Umsetzung eine vollständige. Mehrere Tage einer Temperatur von 60—65^0 ausgesetzt, geht Metaldehyd in Aldehyd und Paraldehyd über (B. **26**, R. 775).

Nach der Dampfdichtebestimmung und der Schmelzpunktserniedrigung ihrer Phenollösung kommt beiden Aldehydmodificationen die Formel $(C_2H_4O)_3$ zu (B. **27**, R. 306). Chemisches Verhalten, Lichtbrechungsvermögen (S. 63) und specifisches Volum sprechen dafür, dass in ihnen der Sauerstoff einfach an Kohlenstoff gebunden ist, also die drei Sauerstoffatome die drei Aethylidengruppen verketten zu einem sechsgliederigen Ring: $CH_3CH\langle{}^{O\_CH(CH_3)}_{O\_CH(CH_3)}\rangle O$ (B. **24**, 650; **25**, 3316; **26**, R. 185). Man kann sie betrachten als cyclische Aether des Aethylidenglycols, dessen Anhydrid der Aethylaldehyd ist. Paraldehyd und Metaldehyd scheinen structuridentisch zu sein. Ueber die Möglichkeit, die Verschiedenheit auf stereochemische Verhältnisse zurückzuführen, vgl. die polymeren *Thialdehyde* (S. 231).

Verhalten von Acetaldehyd (Paraldehyd und Metaldehyd). 1. An der Luft oxydirt sich der Acetaldehyd langsam zu *Essigsäure*. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung scheidet er einen Silberspiegel ab. Paraldehyd und Metaldehyd reduciren Silberlösung nicht. 2. Durch Alkalien geht er in *Aldehydharz* über. 3. Durch nascirenden Wasserstoff wird er in *Aethylalkohol* übergeführt. 4. Mit Alkohol verbindet sich der Aldehyd zu *Acetal* (S. 228). 5. Mit H_2S verbindet er sich zu *Thialdehyd* (S. 231, mit Mercaptanen zu *Mercaptalen* (S. 224). 6. Mit Essigsäureanhydrid vereinigt er sich zu *Aethylidendiacetat* (S. 230). 7. Beim Schütteln von Aldehyd mit einer sehr concentrirten Lösung von Alkalidisulfit scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, wie *oxyaethylidensulfosaures Kalium:* $CH_3CH(OH)SO_3K$, die beim Erwärmen mit Säuren in ihre Componenten zerfallen (S. 233):

$$CH_3CHO + SO_3HK = CH_3CH\langle{}^{SO_3K}_{OH}$$

$$CH_3CH\langle{}^{SO_3K}_{OH} + HCl = CH_2CHO + SO_2 + H_2O + KCl.$$

Paraldehyd und Metaldehyd verbinden sich nicht mit Alkalidisulfiten. 8. Mit Ammoniak, Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagirt nur der Acetaldehyd, aber nicht der Paraldehyd und Metaldehyd. 9. Durch PCl_5 werden Acetaldehyd, Paraldehyd und Metaldehyd in Aethylidenchlorid (S. 230) umgewandelt.

Ueber die Condensation des Aldehydes zu *Aldol, Crotonaldehyd* und anderen Verbindungen s. S. 219.

Mit Blausäure vereinigt sich der Aldehyd (S. 220) zu dem Nitril der Gährungsmilchsäure, deren Synthese auf diesem Wege erreicht wurde.

Die Homologen des Form- und Acetaldehydes werden entweder (S. 214) 1. durch Oxydation der entsprechenden primären Alkohole oder

2. durch Destillation der Calcium- oder Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren, gemischt mit Calcium- oder Baryumformiat, bereitet.

Name	Formel	Schmp.	Kp.
Propylaldehyd [Propanal]	$CH_3CH_2.CHO$	—	49°
n-Butylaldehyd [Butanal]	$CH_3[CH_2]_2.CHO$	—	75°
Isobutylaldehyd [Methylpropanal] . .	$(CH_3)_2CH.CHO$	—	61°
n-Valeraldehyd [Pentanal]	$CH_3[CH_2]_3.CHO$	—	103°
Isovaleraldehyd [2-Methylbutanal(4)] . .	. . $C_4H_9.CHO$	—	92°
Methylaethyl-acetaldehyd	. . $C_4H_9.CHO$	—	91°
Trimethyl-acetaldehyd (B. **24**, R. 898) .	. $(CH_3)_3C.CHO$	—	74°
n-Capronaldehyd	$CH_3[CH_2]_4.CHO$	—	128°
Methyl-n-propyl-acetaldehyd	. . $C_5H_{11}.CHO$	—	116°
Isobutyl-acetaldehyd	. . $C_5H_{11}.CHO$	—	121°
Oenanthaldehyd, Oenanthol . . .	$CH_3[CH_2]_5.CHO$	—	155°
Caprinaldehyd $C_{10}H_{20}O$	$CH_3[CH_2]_8.CHO$	—	(106°)
Laurinaldehyd $C_{12}H_{24}O$	$CH_3[CH_2]_{10}.CHO$	44,5°	(142°)
Myristinaldehyd $C_{14}H_{28}O$	$CH_3[CH_2]_{12}.CHO$	52,5°	(168°)
Palmitinaldehyd $C_{16}H_{32}O$	$CH_3[CH_2]_{14}.CHO$	58,5°	(192°)
Stearinaldehyd $C_{18}H_{36}O$	$CH_3[CH_2]_{16}.CHO$	63,5°	(212°)

Die eingeklammerten Kochpunkte sind unter vermindertem Druck bestimmt, und zwar Caprinaldehyd bei 15 mm, die übrigen bei 22 mm.

Vom Propylaldehyd leitet sich der **Parapropylaldehyd**, Kp. 169°, und der **Metapropylaldehyd**, Schmp. 180° ab, die durch Einwirkung von HCl entstehen, und denen die Molecularformel $(C_3H_6O)_3$ zukommt (B. **28**, R. 469.

Am leichtesten ist der **Oenanthaldehyd**, das **Oenanthol** (οἶνος, Wein), zugänglich, der neben Undecylensäure bei der Destillation der Ricinusölsäure unter vermindertem Druck erhalten wird:

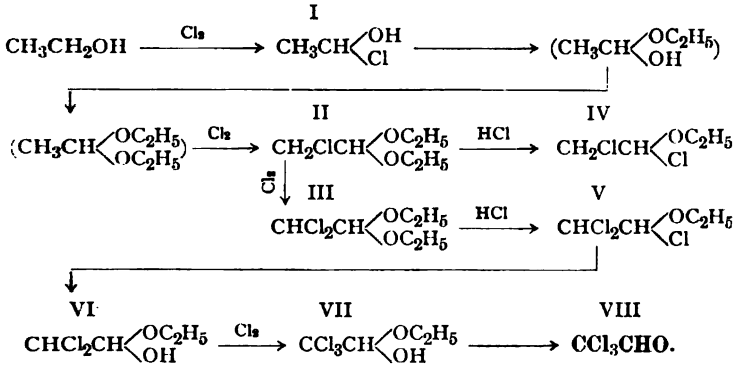
$$\underset{\text{Ricinusölsäure}}{C_{18}H_{34}O_3} = \underset{\text{Undecylensäure}}{C_{10}H_{19}.CO_2H} + \underset{\text{Oenanthol.}}{CH_3[CH_2]_5CHO}$$

1. Halogensubstituirte Grenzaldehyde.

Der wichtigste halogensubstituirte Aldehyd ist das Chloral, der Trichloracetaldehyd, der deshalb zuerst abgehandelt werden soll.

Trichloracetaldehyd, Chloral $CCl_3.CHO$ wurde 1832 von Liebig bei der Untersuchung der Einwirkung von Chlor auf Alkohol entdeckt (A. **1**, 182).

Nach Fritsch verläuft die Einwirkung von Chlor auf Alkohol so, dass zunächst Monochloralkohol oder Aldehydchlorhydrin (I) entsteht. Mit Alkohol und Salzsäure geht der Monochloralkohol durch Aldehydalkoholat in Acetal über. Beide Körper sind nicht fassbar. Offenbar chlorirt sich Acetal zu leicht zu Mono- und Dichloracetal (II und III). Die beiden Körper geben mit Salzsäure Dichlor- und Trichloracther (IV und V). Trichloraether wird durch Wasser in Dichloracetaldehydalkoholat (VI) verwandelt, welches mit Chlor in Chloralalkoholat (VII) übergeht. Mit Schwefelsäure zerfällt das Chloralalkoholat in Alkohol und Chloral (VIII) (A. **279**, 288; C. 1897 I, 635, 801; vgl. auch die Chlorirung von Isobutylalkohol B. **27**, R. 507).

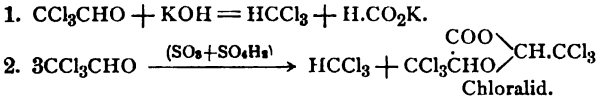


Unter den Nebenproducten der Chloralfabrikation hat man *Chloralhydrat*, *Dichloressigester*, *Trichloraethylalkohol* (B. **26**, 2756) und *Aethylenmonochlorhydrin* (Privatmittheilung von Anschütz und Stiepel) beobachtet.

Das Chloral ist eine ölige, scharf riechende Flüssigkeit, die bei 97° kocht; D_0 1,541. Beim Aufbewahren geht es in ein festes Polymeres über.

In noch weit höherem Grade als Acetaldehyd zeigt das Chloral die Fähigkeit, unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung Additionsreactionen einzugehen. Es verbindet sich nicht nur in derselben Weise wie Acetaldehyd mit Essigsäureanhydrid, Alkalidisulfiten, Ammoniak und Blausäure, sondern auch mit Wasser, Alkohol, Hydroxylamin, Formamid (s. d.) additionell, vier Substanzen, mit denen sich Acetaldehyd nicht zu verbinden vermag.

Ferner sind folgende Reactionen des Chlorals hervorzuheben: 1. spaltet es sich mit Alkalien in *Chloroform* und *Alkaliformiat*, 2. condensirt es sich durch rauchende Schwefelsäure zu *Chloralid* (s. d.) dem *Trichlormilchsäuretrichloraethylidenaetherester*, 3. geht es mit Cyankalium in *Dichloressigsäureaethylester* (s. d.) über:



Chloralhydrat, *Trichloraethylidenglycol* $CCl_3.CH\langle^{OH}_{OH}$ entsteht aus Chloral und Wasser und wird technisch in beträchtlichen Mengen dargestellt. Es bildet grosse monokline Krystalle, die bei 57° schmelzen und bei 96—98° destilliren; die Dämpfe sind in Chloral und Wasser dissociirt. Es löst sich leicht in Wasser, besitzt einen eigenthümlichen Geruch und scharfen, kratzenden Geschmack. Bei innerem Gebrauch wirkt es, wie Liebreich 1869 entdeckte (B. 2, 269), schlaferregend. Im Harn tritt es in Form von *Urochloralsäure* (s. d.) auf. Beim Mengen mit conc.

Schwefelsäure wird das Hydrat in Wasser und Chloral zersetzt. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und bildet bei der Oxydation mit Salpetersäure: *Trichloressigsäure.*

Im Chloralhydrat begegnen wir dem ersten Körper, bei dem, abweichend von der Regel, zwei Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, ohne dass sofort freiwillige Abspaltung von Wasser stattfindet.

Andere Halogensubstitutionsproducte des Acetaldehydes: **Dichloracetaldehyd,** Kp. 88—90°, entsteht aus *Dichloracetal* $CHCl_2CH(OC_2H_5)_2$ mit conc. SO_4H_2. **Dichloracetaldehydhydrat** $CHCl_2CH(OH)_2$, F. 57°, Kp. 120°. **Monochloracetaldehyd,** Kp. 85°, aus *Monochloracetal* (S. 229) durch Destillation mit wasserfreier Oxalsäure, polymerisirt sich leicht (B. **15**, 2245).

Tribromacetaldehyd, Bromal CBr_3CHO, Kp. 172—173°, ist dem Chloral sehr ähnlich; es zerfällt mit Alkalien in *Bromoform* $CHBr_3$ und Alkaliformiat. **Bromalhydrat, Tribromaethylidenglycol** $CBr_3CH(OH)_2$, F. 53°. **Bromalalkoholat** $CBr_3CH(OH)(O.C_2H_5)$, F. 44°. **Dibromacetaldehydhydrat** $CHBr_2CH(OH)_2$ F. 59° entsteht durch Anlagerung von BrOH an Acetylen (C. 1900 II. 29). **Dibromacetaldehyd,** Kp. 142°, durch Bromiren aus Paraldehyd. **Bromacetaldehyd** kocht zwischen 80 und 105° und wird wie Monochloracetaldehyd aus *Monobromacetal* (S. 229) bereitet.

Monojodacetaldehyd $CH_2J.CHO$, flüssig, zersetzt sich bei 80°, entsteht aus Aldehyd, Jod und Jodsäure (B. **22**, R. 561).

Die Beziehungen der drei Chlor- (oder Brom-)acetaldehyde zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, geht aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 219):

$CH_2Cl.CHO$	Chloracetaldehyd	$CH_2(OH).CHO$	Glycolylaldehyd
$CHCl_2.CHO$	Dichloracetaldehyd	$CHO.CHO$	Glyoxal
$CCl_3.CHO$	Trichloracetaldehyd	$CO_2H.CHO$	Glyoxylsäure.

Höhere halogensubstituirte Grenzaldehyde: **β-Chlorpropylaldehyd** $CH_2Cl.CH_2.CHO$, F. 35°, aus *Acrolein* $CH_2{=}CH.CHO$ und HCl. **β-Chlorbutylaldehyd** $CH_3CHCl.CH_2CHO$, F. 96°, aus *Crotonaldehyd* $CH_3CH{=}CH.CHO$ und HCl. **αα'β-Trichlorbutylaldehyd, Butylchloral** $CH_3CHCl.CCl_2CHO$, kocht bei 163—165° (vgl. bei Acetamid); **Butylchloralhydrat** $CH_3CHCl.CCl_2.CH(OH)_2$, F. 78°, entsteht aus α-Chlorcrotonaldehyd und Cl_2; wird durch Alkalien in *Ameisensäure* KCl und *Dichlorpropylen* $CH_3.CCl{:}CHCl$ zerlegt, tritt nach dem Genusse im Harn als *Urobutylchloralsäure* (s. d.) auf und wird durch Salpetersäure in Trichlorbuttersäure umgewandelt.

Die Beziehungen dieser drei gechlorten Aldehyde zu den ungesättigten Aldehyden, aus denen sie sich durch Addition von HCl oder Cl_2 bilden, sowie zu den Säuren, die aus ihnen durch Oxydation hervorgehen, stellt das folgende Schema dar:

$$\underset{\text{Acroleïn}}{CH_2{=}CH.CHO} \xrightarrow{HCl} \underset{\beta\text{-Chlorpropylaldehyd}}{CH_2Cl.CH_2.CHO} \xrightarrow{NO_3H} \underset{\beta\text{-Chlorpropionsäure}}{\overset{\beta\quad\alpha}{CH_2Cl.CH_2CO_2H}}$$

$$\underset{\text{Crotonaldehyd}}{CH_3CH{=}CH.CHO} \xrightarrow{HCl} \underset{\beta\text{-Chlorbutylaldehyd}}{CH_3CHCl.CH_2CHO} \longrightarrow \underset{\beta\text{-Chlorbuttersäure}}{CH_3CHCl.CH_2CO_2H}$$

$$\underset{\alpha\text{-Chlorcrotonaldehyd}}{CH_3.CH{=}CCl.CHO} \xrightarrow{Cl_2} \underset{\text{Butylchloral}}{CH_3CHCl.CCl_2.CHO} \longrightarrow \underset{\text{Trichlorbuttersäure.}}{CH_3CHCl.CCl_2CO_2H}$$

Superoxyde der Aldehyde.

Formaldehydperoxyd, *Diformalperoxydhydrat* $HO.CH_2O.OCH_2OH$, F. 51°, entsteht bei der langsamen Verbrennung von Aethylaether (B. **18**, 3343). Durch Behandeln mit Ammoniak gibt es das **Hexaoxymethylendiamin**, *Hexamethylentriperoxydiamin* $N(CH_2O.OCH_2)_3N$, das sich leicht durch Einwirkung einer Formaldehydlösung auf eine filtrirte Lösung von Ammoniumsulfat in 3 pctigen Wasserstoffsuperoxyd bereiten lässt. Die trockene Substanz explodirt beim Erhitzen, Reiben oder Schlag so heftig wie Diazobenzolnitrat B. **33**, 2486).

Acetaldehydsuperoxyde sind noch nicht genauer untersucht. **Dichloralperoxydhydrat** $CCl_3.CH<\begin{matrix}O-O\\OH\ HO\end{matrix}>CH.CCl_3$, F. 122°, wird aus Chloral mit H_2O_2 in aetherischer Lösung oder mit Kaliumpersulfat in Schwefelsäure erhalten (B. **33**, 2481).

2. Aether und Ester des Methylen- und Aethylidenglycols.

In der Einleitung zu den Aldehyden (S. 213) wurde bereits auseinandergesetzt, dass man dieselben als Anhydride nur in Ausnahmefällen (s. Chloralhydrat, S. 226) existenzfähiger *Glycole* auffassen kann, deren beide OH-Gruppen an demselben endständigen Kohlenstoffatom stehen würden. Beständige Aether und Ester dieser hypothetischen Glycole sind dagegen bekannt.

Man könnte diese hypothetischen Glycole auch als Orthoaldehyde bezeichnen, weil sie zu den Aldehyden in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die hypothetischen Orthocarbonsäuren zu den Carbonsäuren:

$CH_2(OH)_2$	CH_2O	$CH(OH)_3$	$CH(OH)O$
Orthoformaldehyd	Formaldehyd	Orthoameisensäure	Ameisensäure.

Von einem zweisäurigen Alkohol leiten sich basische und neutrale Mono- und Dialkylaether ab. Von den Monoaethern kommt nur das Chloralalkoholat, das im Anschluss an das Chloralhydrat erwähnt wurde, in Betracht:

$CCl_3CH(OH)_2$	$CCl_3CH(OC_2H_5)OH$	$CCl_3CH(OC_2H_5)_2$
Chloralhydrat	Chloralalkoholat	Trichloracetal.

Die nicht hoch halogensubstituirten Aldehyde vermögen sich mit einem Molecül Alkohol so wenig wie mit Wasser zu verbinden. Die Dialkylaether bezeichnet man nach ihrem bekanntesten Vertreter als Acetale. Die Acetale sind isomer mit den Aethern der entsprechenden *wahren Glycole*, deren OH-Gruppen an verschiedenen C-Atomen stehen:

$CH_3CH(OC_2H_5)_2$	$CH_2OC_2H_5$ | $CH_2OC_2H_5$
Acetal	Glycoldiaethylaether.

Die bei den Aldehyden beschriebenen polymeren Aldehydmodificationen hat man ebenfalls als aetherartige Abkömmlinge der Glycole aufzufassen, deren Anhydride die Aldehyde sind.

Carbinolate und Acetale.

Von der Formel der Alkylidenglycole, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann, leiten sich zwei Reihen von Aether ab, neutrale und basische; solche, bei denen der Wasserstoff des einen (OH): Aldehydcarbinolate und solche, bei denen die Wasserstoffe der beiden (OH) durch Alkoholradicale vertreten sind: Acetale. Wie die Aethylidenglycole selbst nur beständig sind, wenn die genügende Anzahl von H durch Halogenatome vertreten ist, so sind auch nur in diesem Falle die Alkoholate fassbar, die alsdann durch Addition von Alkohol an den halogensubstituirten Aldehyd sich bilden.

A. **Aldehydalkoholate: Chloralalkoholat** $CCl_3CH\langle^{OH}_{OC_2H_5}$ F. 65°. Kp. 114° entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Alkohol als Hauptproduct (S. 225), ferner bildet es sich aus Chloral und Chloralhydrat beim Behandeln mit Alkohol. Mit Wasser in Berührung gebracht geht es allmählich in Chloralhydrat über (B. **28**, R. 1013). **Chloraldimethylaethylcarbinolat** $CCl_3CH(OH.)OC(CH_3)_2C_2H_5$ aus Chloral und Amylenhydrat (S. 145) oder Chloral, Amylen und Salzsäure (C. 1900 II, 1167).

B. **Acetale** bilden sich: 1. Bei der Oxydation von Alkoholen mit MnO_2 und SO_4H_2, indem sich zunächst entstandener Aldehyd mit Alkohol unter Wasserabspaltung vereinigt:

$$3CH_3.CH_2OH \xrightarrow{O} CH_3CH(OC_2H_5)_2 + 2H_2O.$$

2. Durch Erhitzen von Aldehyden mit Alkoholen für sich auf 100° aus Trioxymethylen und Alkoholen unter Zusatz von Eisenchlorid (1—4 pCt. (B. **27**, R. 506), oder syrupöser Phosphorsäure (C. 1899 I, 919).

3a. Durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf ein Gemisch aus Alkohol und Aldehyd, wobei zunächst ein *Chlorhydrin* (vgl. Aethylenglycol) entsteht:

$$CH_3CHO + C_2H_5OH \xrightarrow{HCl} CH_3CH\langle^{O-C_2H_5}_{Cl} \xrightarrow{C_2H_5OH} CH_3CH\langle^{OC_2H_5}_{OC_2H_5} + HCl$$

Monochloraether

3b. Zweckmässiger durch Einwirkung 1 pctiger alkoholischer Salzsäure auf Aldehyde (B. **31**, 545).

4. Durch Einwirkung von Alkoholaten auf die entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide.

5. Durch Einwirkung von Aldehyden auf Orthoameisensäureester oder auf salzsaure Formimidoaether und Alkohole, d. h. auf nascirende Orthoameisensäureester, eine Methode, die sich auch verwenden lässt, um die Acetale der Ketone zu gewinnen (B. **31**, 1010).

Beim Erhitzen der Acetale mit Alkoholen werden die höheren Alkyle durch die niederen verdrängt (A. **225**, 265; C. 1901 I, **1146**). Durch Erwärmen mit wässeriger Salzsäure werden die Acetale in ihre Componenten zerlegt. In Wasser sind sie wenig, leicht in Alkohol und Aether löslich.

D. **Methylal, Methylen-dimethylaether, Formal** $CH_2(OCH_3)_2$, Kp. 42°, D. 0,855, ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. **Methylen-diaethylaether,** *Diaethylformal* $CH_2(OC_2H_5)_2$, Kp. 89°. Ueber höhere *Methylale* s. B. **20**, R. 553; **27**, R. 507.

Aethyliden-dimethylaether, Dimethylacetal $CH_3CH(OCH_3)_2$. Kp. 64°. **Acetal, Aethyliden-diaethylaether** $CH_3CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 104°, D_{20} 0,8314, findet sich im Verlauf der Branntweindestillation. Gegen Alkalien ist es ziem-

lich beständig, durch verdünnte Säuren wird es leicht in Aldehyd und Alkohol zerlegt (B. **16**, 512).

Durch Einwirkung von Chlor auf Acetal entstehen **Monochloracetal** $CH_2Cl.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 157° (B. **24**, 161) auch aus *Dichloraether* $CH_2Cl.CHCl.OC_2H_5$ mit Alkohol oder Natriumaethylat (B. **21**, 617) erhalten; ferner **Dichloracetal** $CHCl_2.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 183—184°. Aus Alkohol und Chlor wurde **Trichloracetal** $CCl_3.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 197°, dargestellt. **Monobromacetal** $CH_2BrCH(OC_2H_5)_2$, Kp. 170°, entsteht aus Acetal, Brom und CO_3Ca (B. **25**, 2551). Durch Schwefelsäure werden diese gechlorten Acetale in Alkohol und *gechlorte Aldehyde* gespalten (S. 218). **Jodacetal** $J.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 100° (10 mm) (B. **30**, 1442).

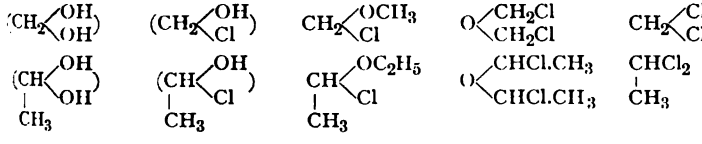
Mit den Acetalen sind die polymeren Modificationen der Aldehyde nahe verwandt, die durch *acetalartige* Bindung mehrerer gleichartiger Aldehydmolecüle entstehen (S. 219). Betheiligen sich an dieser Reaction die Molecüle verschiedener Aldehyde, so entstehen ähnliche Molecüle, wie sie die polymeren Aldehyde darstellen. Chloral- und Formaldehyd geben mit conc. SO_4H_2:

Hexachlordimethyltetroxan $CCl_3CH\begin{smallmatrix}O.CH_2O\\O.CH_2O\end{smallmatrix}CHCCl_3$ und **Hexachlordimethyltrioxan** $CCl_3CH\begin{smallmatrix}O.CH_2O\\\quad O\end{smallmatrix}CHCCl_3$ (B. **33**, 1432).

C. **Aldehyddihaloïde** und **Aldehydhalogenhydrine**, ihre **Alkylaether** und **Anhydride.**

Bei der Besprechung der Dihalogensubstitutionsproducte der Paraffine wurde darauf hingewiesen (S. 113), dass die Verbindungen, in denen sich zwei Halogenatome an demselben endständigen Kohlenstoffatom befinden, mit den Aldehyden in innigen genetischen Beziehungen stehen und daher auch als Aldehyddihaloïde bezeichnet werden.

Bezieht man diese Verbindungen auf die Glycole mit zwei Hydroxylen an demselben endständigen Kohlenstoffatom, auf die hypothetischen Orthoaldehyde, so sind die Aldehydhaloïde die neutralen Halogenwasserstoffsäureester dieser Glycole. Zwischen die Orthoaldehyde und die Aldehydhaloïde treten die Monohalogenwasserstoffsäureester, die Aldehydhalogenhydrine, die mit den Monohalogenwasserstoffsäureestern der wahren Glycole, den Glycolhalogenhydrinen, isomer sind, aber nur in Form ihrer Alkylaether, der α-monohalogensubstituirten gewöhnlichen Aether, und ihrer Anhydride, der symmetrischen α-disubstituirten gewöhnlichen Aether bekannt sind.



Die genetischen Beziehungen der Aldehydhaloïde zu den Aldehyden bestehen in der Bildung der Aldehydchloride aus den Aldehyden mit PCl_5 und der Umwandlung der Aldehydchloride durch Erhitzen mit Wasser auf 100°.

1. Aldehyddihaloïde: Die folgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte, Kochpunkte und spec. Gew. einiger einfachen Aldehydhaloïde. Die hinter einem Kochpunkt eingeklammerte Zahl bedeutet den erniedrigten Druck in Millimetern Quecksilber.

Name	Formel	F.	Kp.	D
Methylenchlorid	CH_2Cl_2	—	41°	1,37 (0°)
Methylenbromid	CH_2Br_2	—	98°	2,54 (0°)
Methylenjodid	CH_2J_2	+4°	181°	3,28 (15°)
Aethylidenchlorid	CH_3CHCl_2	—	60°	1,17 (20°)
Aethylidenbromid	CH_3CHBr_2	—	110°	2,02 (20°)
Aethylidenjodid	CH_3CHJ_2	—	127° (171)	2,84 (0°)
Propylidenchlorid	$CH_3CH_2CHCl_2$	—	86°	1,16 (14°)

Methylenchlorid entsteht aus Methylchlorid und Chlor, aus Chloroform durch Reduction, z. B. mit Zink in Alkohol, aus Trioxymethylen mit PCl_5 **Methylenbromid** wird aus Methylbromid und Brom bei 180° und durch Einwirkung von Trioxymethylen auf Aluminiumbromid oder Phosphorpentabromid erhalten. **Methylenjodid** bildet sich aus Jodoform durch Reduction mit Jodwasserstoff oder besser mit arseniger Säure und Natronlauge (Klinger). Es ist durch sein hohes spec. Gew. ausgezeichnet. Chlor und Brom wandeln es in Methylenchlorid und -bromid um. Vgl. auch Aethylen S. 98. Mit Hg geht es in CH_2JHgJ über (C. 1901 I, 1264).

Aethylidenchlorid, *Aldehydchlorid* wird 1. aus Aldehyd mit PCl_5, 2. aus Vinylchlorid mit Chlorwasserstoff und 3. aus Acetylenkupfer mit concentrirter Salzsäure (A. **178**, 111) erhalten. Vgl. Aethylen S. 98. **Aethylidenbromid** aus Aldehyd mit PCl_3Br_2 (B. **5**, 289). **Aethylidenjodid** aus Acetylen mit Jodwasserstoff (B. **28**, R. 1014).

2. **Alkylaether der Aldehydhalogenhydrine, α-monohalogensubstituirter Aether** entstehen durch Einwirkung von Alkoholen und Halogenwasserstoffsäuren auf Aldehyde. Sie gehen mit Alkoholen oder Alkoholaten leicht in Acetale über. **Monochlormethylaether** $CH_2\begin{matrix}OCH_3\\Cl\end{matrix}$, Kp. 60°, $D_4^{15} = 1{,}1508$. **Monobrommethylaether,** Kp. 87°, $D_{12,5}$ 1,531. **Monojodmethylaether,** Kp. 124°, $D_{15,9}$ 2,0249 (B. **26**, R. 933). **Monochlormethylaethylaether** $CH_2\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl\end{matrix}$, Kp. 80°, $D_4^{15} = 1{,}023$ (C. 1897 II, 1105); höhere Monochlormethylalkylaether s. B. **27**, R. 670.

α-Monochloraethylaether $CH_3CHCl.O.CH_2CH_3$, Kp. 98°, isomer mit Aethylenchlorhydrinaethylaether $ClCH_2.CH_2.O.C_2H_5$, entsteht aus Aether durch Chloriren und beim Sättigen eines Gemisches von Aldehyd und Alkohol mit Salzsäure, in welche Substanzen er sich mit Wasser wieder zersetzt. **Monobromaethylaether,** Kp. 105° (B. **18**, R. 322).

3. **Sym. α-Dihalogenalkylaether, Aether der Aldehydhalogenhydrine.** Die symmetrischen Dihalogenmethylaether bilden sich bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Trioxymethylen (C. 1900 I, 1122; 1901 II, 26). **s-Dichlormethylaether** $(CH_2Cl)_2O$, Kp. 105°, D 1,315. **s-Dibrommethylaether,** Kp. 150°. **s-Dijodmethylaether,** Kp. 218°.

D. **Carbonsäureester** des Methylen- und Aethylidenglycols bilden sich: 1. Aus Aldehyden und Säureanhydriden. 2. Aus Aldehyden und Säurechloriden. 3. Aus den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden mit Silbersalzen. Durch Kochen mit Wasser werden diese Ester in Aldehyde und Säuren zerlegt:

1. $CH_3CHO + (CH_3CO)_2O = CH_3CH(OCOCH_3)_2$

2. $CH_3CHO + CH_3COCl = CH_3CH\langle^{OCO.CH_3}_{Cl}$

3. $CH_2J_2 + 2CH_3CO_2Ag = CH_2(OCOCH_3)_2 + 2AgJ$.

Methylendiessigester $CH_2(OCO.CH_3)_2$, Kp. 170°. **Aethylidendiacetat** $CH_3CH(OCOCH_3)_2$, Kp. 169°. **Chloraldiacetat** $CCl_3.CH(OCOCH_3)_2$, Kp. 221°. **Bromaldiacetat**, F. 76°. **Monochlormethyl-** und **Monobrommethylacetat** $Br.CH_2.OCOCH_3$, Kp. 130°, entstehen aus Trioxymethylen und Acetylchlorid und mit Acetylbromid (C. 1901 II, 396). **Aethylidenchlorhydrinacetat, Essigsäuremonochloraethylester** $CH_3CH\langle^{OCOCH_3}_{Cl}$, Kp. 121,5°, kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung von *Aetherestern* und *gemischten Estern* dienen. **Aethylidenchlorhydrinpropionat** $CH_3CH\langle^{OCO.C_2H_5}_{Cl}$, Kp. 134—136°. Aus dem ersteren Chlorhydrin entsteht beim Behandeln mit Silberpropionat dasselbe **Aethylidenacetpropionat** $CH_3CH\langle^{OCO.CH_3}_{OCO.C_2H_5}$, Kp. 178,6°, wie aus dem letzteren mit Silberacetat. *Diese Thatsachen sprechen für die Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten* (Geuther, A. **225**, 267).

Chloralacetylchlorid $CCl_3CHCl(OCOCH_3)$, Kp. 193°. **Acetylbromalchlorid** (C. 1900 II, 811). **Chloralaethylacetat** $CCl_3.CH(OC_2H_5)OCO.CH_3$, Kp. 198° (C. 1901 I, 930).

3. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzaldehyde.

Hierher gehören: A. die *Thioaldehyde*, ihre *polymeren Modificationen* und deren *Sulfone*. B. die *Mercaptale* oder *Thioacetale* mit ihren *Sulfonen* und C. die *Oxysulfo-* und *Disulfosäuren* der *Aldehyde*.

A. Thioaldehyde, polymere Thioaldehyde und ihre Sulfone.

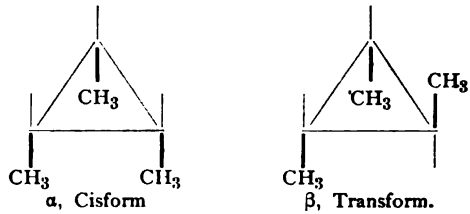
Die einfachen Thioaldehyde sind wenig bekannt, leichter sind die polymeren Thioaldehyde zugänglich. Die polymeren Thioaldehyde sind sämmtlich als Alkylderivate des polymeren Trithioformaldehydes, des von A. W. Hofmann entdeckten Trithiomethylens aufzufassen. Sie entstehen durch Behandlung der Aldehyde mit H_2S und HCl. H_2S addirt sich an die C=O Gruppe der Aldehyde, es entstehen *Oxysulfhydrüre*, aus denen die Trithioaldehyde hervorgehen:

$$CH_2O \xrightarrow{H_2S} CH_2\langle^{SH}_{OH} \longrightarrow CH_2\langle^{S\_CH_2SH}_{S\_CH_2OH} \longrightarrow CH_2\langle^{S\_CH_2}_{S\_CH_2}\rangle S.$$

Die Trithioaldehyde sind feste, geruchlose Verbindungen, während die einfachen Thioaldehyde und ihre mercaptanartigen Umwandlungsproducte einen lang anhaftenden, widerlichen Geruch besitzen. Durch Oxydation mit MnO_4K gehen die Trithioaldehyde in *Sulfidsulfone* und schliesslich in Trisulfone über. Das Moleculargewicht der Trithioaldehyde ist durch die Bestimmung der Dampfdichte und der Schmelzpunktserniedrigung ihrer Naphtalinlösung festgestellt. Die von Klinger zuerst vorgeschlagene, der Formel des Paraldehyds entsprechende Structur der Trithioaldehyde wurde durch die Oxydation der Trithioaldehyde zu Trisulfonen bewiesen.

Die Isomerieerscheinungen der Trithioaldehyde führen Baumann und Fromm auf räumliche Lagerungsverhältnisse zurück (B. **24**, 1426). Von derselben Erwägung ausgehend, der sich Baeyer für die Erklärung der Isomerie der Hexamethylenderivate (s. *Hexahydrophtalsäuren*) bediente, unterscheiden die

Genannten α-, cis- oder maleïnoïde und β-, trans- oder fumaroïde Modificationen. Die räumliche Verschiedenheit zweier Trithioaldehydmodificationen bringen sie nach Camps in folgender Weise zur Anschauung:



α, Cisform β, Transform.

In den Ecken der Dreiecke sind die C-Atome, in der Mitte der Seiten die S-Atome gedacht. Entweder stehen die drei Alkylgruppen auf derselben Seite des sechsgliedrigen Ringsystems: α, Cisform, oder auf verschiedenen Seiten desselben: β, Transform. Der Cisform würde nur ein *Disulfonsulfid*, der Transform dagegen zwei *stereoisomere Disulfonsulfide* entsprechen. (Ueber Klinger's Auffassung dieser Isomerieerscheinungen s. B. **32**, 2194).

Trithioformaldehyd $[CH_2S]_3$, F. 216°. **Thioacetaldehyd** in reinem Zustand nicht bekannt. **α-Trithioacetaldehyd**, F. 101°, Kp. 246—247°, geht durch Acetylchlorid über in **β-Trithioacetaldehyd** $[CH_3CHS]_3$, F. 125—126°, Kp. 245—248° (B. **24**, 1457).

Sulfone der Trithioaldehyde. Die Trisulfone, die durch Oxydation der Trithioaldehyde entstehen, sind sämmtlich als alkylirte Abkömmlinge des Trimethylentrisulfons zu betrachten. Die sechs Methylenwasserstoffatome des Trimethylentrisulfons sind sauer wie die Methylenwasserstoffatome des *Malonsäureesters* (s. d.), man kann sie durch Alkalimetalle ersetzen und gewinnt durch Doppelzersetzung der Alkaliverbindungen mit Jodalkylen synthetisch hexaalkylirte Trimethylensulfone, die identisch sind mit den Oxydationsproducten der entsprechenden *Trithioketone*. Als primäres Product der Oxydation eines Trithioaldehydes entsteht ein Monosulfon, als secundäres ein Disulfon, welches schliesslich das Trisulfon liefert.

Trimethylentrisulfon $CH_2\langle^{SO_2-CH_2}_{SO_2-CH_2}\rangle SO_2$ und **Trimethylendisulfonsulfid** $CH_2\langle^{SO_2.CH_2}_{SO_2.CH_2}\rangle S$ schmelzen noch nicht bei 340°; ebenso verhält sich **Triaethylidentrisulfon** $[CH_3CHSO_2]_3$ (B. **25**, 248). Die beiden isomeren Trithioacetaldehyde liefern das **Triaethylidendisulfonsulfid** $CH_3CH\langle^{SO_2CH(CH_3)}_{SO_2CH(CH_3)}\rangle S$, F. 228—231°. »Die Isomerie der Trithioaldehyde verschwindet also in ihren Oxydationsproducten« (B. **26**, 2074; **27**, 1667).

Thialdin $CH_3CH\langle^{S-CH(CH_3)}_{S-CH(CH_3)}\rangle NH$, F. 43°, entsteht aus dem α-Trithioacetaldehyd durch Einwirkung von NH_3 (B. **19**, 1830) und aus Aldehydammoniak durch Einwirkung von H_2S (A. **61**, 2). Durch Oxydation geht es in *Aethylidendisulfonsäure* (S. 233) über. **Methylthialdin** $(C_2H_4)_3S_2(NCH_3)$, F. 79° (B. **19**, 2378).

B. Mercaptale oder Thioacetale und ihre Sulfone.

Die den *Acetalen* (S. 228) entsprechenden *Thioacetale* bezeichnet man als *Mercaptale*, sie entstehen: 1. aus Alkylidenjodiden und Alkalimercaptiden und

2. aus Aldehyden und Mercaptanen bei der Einwirkung von HCl. Die Mercaptale sind übelriechende Oele, die durch Oxydation mit MnO_4K in Sulfone übergehen:

$$CH_2\begin{matrix}S.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{4O} CH_2\begin{matrix}SO_2.C_2H_5\\SO_2.C_2H_5\end{matrix}.$$

Methylenmercaptal $CH_2(SC_2H_5)_2$, Kp. gegen 180°. **Aethylidenmercaptal,** *Aethylidendithioaethyl, Dithioacetal* $CH_3CH(SC_2H_5)_2$, Kp. 186°. **Propylidenmercaptal** $CH_3CH_2CH(SC_2H_5)_2$, Kp. 198°.

In den Sulfonen der Mercaptale ist der Methylenwasserstoff (s. o.) durch Alkalimetall ersetzbar. Aus diesen Alkaliverbindungen gewinnt man mono- und dialkylirte Sulfone. Die dialkylirten Sulfone leiten sich andrerseits von den *Mercaptolen* (S. 249) ab; zu ihnen gehört das *Sulfonal.*

Methylendiaethylsulfon $CH_2(SO_2C_2H_5)_2$, F. 104°, leicht löslich in H_2O und Alkohol, entsteht auch aus Orthothioameisensäureaethylaether (s. d.) durch Oxydation. Es condensirt sich mit Formaldehyd zu einem Methylen-dimethenyltetraaethylsulfon (B. **33**, 1120), das als Derivat des Malonsäurealdehydes aufzufassen ist. **Aethylidendiaethylsulfon** $CH_3CH(SO_2C_2H_5)_2$, schmilzt bei 75° und kocht bei 320° unter Zersetzung.

C. Oxysulfosäuren und Disulfosäuren der Aldehyde.

Die Alkalisalze der Oxysulfonsäuren der Aldehyde sind die gut krystallisirenden, leicht zersetzlichen Doppelverbindungen, welche durch Einwirkung von Alkalidisulfiten auf Aldehyde entstehen und mit Säuren in Aldehyd und SO_2 zerfallen. Beständig ist nur die

Methylenhydrinsulfosäure, Oxymethylsulfosäure $CH_2(OH)SO_3H$, welche neben **Oxymethylendisulfosäure** $CH(OH)(SO_3H)_2$ und **Methintrisulfosäure** $CH(SO_3H)_3$ durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Methylalkohol und Kochen des Productes mit H_2O erhalten wird.

Von den Disulfosäuren der Aldehyde ist die Methionsäure schon lange bekannt: **Methylendisulfosäure, Methionsäure,** $CH_2(SO_3H)_2$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf *Acetamid,* auf *Acetonitril, Milchsäure* u. a. Am bequemsten erhält man sie durch Sättigen von rauchender Schwefelsäure mit Acetylen (aus Calciumcarbid); es wird hierbei neben der Methionsäure hauptsächlich Acetaldehyddisulfosäure $CHO.CH(SO_3H)_2$ (s. d.) gewonnen. Diese Säure aber lässt sich durch Alkali glatt spalten in ameisensaures und methionsaures Salz:

$$CH{:}CH \xrightarrow{O(SO_3H)_2} OCH.CH(SO_3H)_2 \xrightarrow{H_2O} HO_2CH + CH_2(SO_3H)_2.$$

Methionsäure krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln und wird beim Kochen mit Salpetersäure nicht zersetzt. $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, schwer lösliche, perlmutterglänzende Blättchen (A. **303**, 117). **Aethylidendisulfosäure** $CH_3CH(SO_3H)_2$ entsteht durch Oxydation von *Thialdin* mit MnO_4K (B. **12**, 682). Der Wasserstoff der Methingruppe kann in dem **Aethylidendisulfonsäureaethylester** $CH_3CH(SO_3C_2H_5)_2$ durch Natrium mittelst Natriumalkoholat und dann durch Alkyle ersetzt werden wie in den Sulfonen (S. 232) und in den *Alkylmalonsäureestern* (s. d.) (B. **21**, 1550).

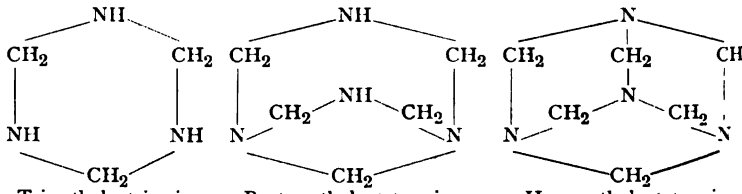
4. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehyde.

A. **Nitroverbindungen.** Als N-haltige Abkömmlinge der Aldehyde sind einige früher beschriebene Nitroparaffine, wie *Bromnitromethan* und 1,1-*Brom-*

nitroaethan und *-propan*, 1,1-*Dinitroparaffine* (S. 180), *Diisonitroamine* (S. 180) und Salze der Pseudonitroparaffine (S. 176) aufzufassen.

B. Ammoniak- und Monalkylaminderivate der Aldehyde (S. 218). Während sich Ammoniak mit Acetaldehyd und den Homologen des Acetaldehydes additionell zu sog. Aldehydammoniaken, Amidoalkoholen vereinigt, z. B. $CH_3CH\langle^{NH_2}_{OH}$, setzt es sich mit Formaldehyd sofort um zu dem 1860 von Butlerow entdeckten

Hexamethylentetramin, *Urotropin* $(CH_2)_6N_4$, das unter den Namen *Formin* als harnsäurelösendes Mittel Verwendung findet. Es ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Rhomboëdern und sublimirt im Vacuum unzersetzt. Mit Schwefelsäure destillirt zerfällt es wieder in CH_2O und Ammoniak. Es ist eine einsäurige Base, reagirt aber nicht auf Lakmus (B. **22**, 1929). Verbindet sich mit den Alkyljodiden (B. **19**, 1840). Ueber andere Additionen s. B. **26**, R. 238, C. 1898 II, **663**. Das Moleculargewicht wurde durch Analyse der Salze, durch annähernde Bestimmung der Dampfdichte und der Gefrierpunktserniedrigung seiner wässerigen Lösung zu ermitteln gesucht (B. **19**, 1842; **21**, 1570). Durch salpetrige Säure geht das Hexamethylentetramin zunächst in Dinitrosopentamethylentetramin und dieses in Trinitrosotrimethylentriamin über. Berücksichtigt man, dass bei der Einwirkung von Methylamin auf Formaldehyd das Trimethylentrimethyltriamin entsteht, so ist es klar, dass hierbei die Reaction stehen bleiben muss, da die Imidwasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt sind. Ammoniak und Formaldehyd geben erst das dem Trimethylentrimethyltriamin entsprechende Trimethylentriamin, das unter Ammoniak- und Formaldehydaufnahme und Wasserabspaltung in Pentamethylentetramin übergeht. Letzteres setzt sich mit Formaldehyd in Hexamethylentetramin um. Diesem Verhalten tragen die folgenden Constitutionsformeln Rechnung (vgl. Roscoe-Schorlemmer (1884) Bd. III, **646**; Duden und Scharff, A. **288**, 218; vgl. auch C. 1898 I, 36):



Trimethylentriamin Pentamethylentetramin Hexamethylentetramin

Hexamethylentetramin vermag mit Brom, Jod, Jodalkylen und Jod, Quecksilberjodid und Jod, mit Chloral und mit Bromal Additionsproducte zu liefern (C. 1900 I, 409) wie:
$(CH_2)_6N_4J_4$, $(CH_2)_6N_4J_2CH_3J$, $(CH_2)_6N_4J_2.2HgJ_2$, $(CH_2)_6N_4.CCl_3CHO + 2H_2O$.

Durch Einwirkung von primären Aminen auf Formaldehyd entstehen (B. **28**, R. 233, 381, 924; **29**, 2110).

Methylmethylenamin $[CH_2{=}N.CH_3]_3$, Kp. 166°, D. 0,9215 (18,7°).
Aethylmethylenamin $[CH_2{=}N.C_2H_5]_3$, » 207°, » 0,8923 (18,7°).
n-**Propylmethylenamin** $[CH_2{=}N.C_3H_7]_3$, » 248°, » 0,8800 (18,7°).

Bei Anwendung höher molecularer Aldehyde nimmt die Neigung zur Polymerisation der Einwirkungsproducte von primären Aminen auf die Aldehyde ab: **Methylisobutylenamin** $(CH_3)_2CH.CH{=}N.CH_3$, Kp. 68°.

Tetramethyl-methylendiamin $CH_2{<}^{N(CH_3)_2}_{N(CH_3)_2}$, Kp. 85° u. a. m. (B. **26**, R. 934).

Aldehydammoniak $CH_3CH(OH)NH_2$, F. 70—80°, bildet, aus einer ätherischen Aldehydlösung durch trockenes Ammoniak abgeschieden, glänzende, in Wasser leicht lösliche Rhomboëder. Es zerfällt mit Säuren in seine Componenten (S. 218):

$$CH_3CHO \xrightarrow{NH_3} CH_3CH(OH)NH_2 \xrightarrow{SO_4H_2} CH_3CHO + SO_4H.NH_4.$$

Längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt, gehen die ursprünglichen Krystalle allmählich in glänzend weisse über, das **Aethylidenimin** $(CH_3CH{=}NH)_3$, F. 85°, Kp. 123°. Das aus Alkohol umkrystallisirte Pikrat hat die Formel $(C_2H_5N)_3.C_6H_2(NO_2)_3OH + C_2H_5OH$ (C. 1899 I, 420).

Mit Wasser in Berührung gebracht geht es in das amorphe **Hydracetamid** $C_6H_{12}N_2$ über. Durch NO_2Na wird aus der schwach angesäuerten Lösung von Aldehydammoniak; **Nitrosoparaldimin** $C_6H_{12}O_2(N.NO)$, aus diesem durch Reduction Amidoparaldimin $C_6H_{12}O_2(N.NH_2)$ erhalten, welches mit verdünnter Schwefelsäure *Hydrazin* $NH_2.NH_2$ abspaltet (B. **28**, 740). Das Paraldimin ist als Paraldehyd aufzufassen, in dem ein Sauerstoffatom durch die Imidogruppe ersetzt ist. Mit H_2S liefert Aldehydammoniak *Thialdin* (S. 232) mit Blausäure das Nitril der *α-Amidopropionsäure* (s. d.)

Eine bemerkenswerthe Reaction tritt bei der Einwirkung von Aldehydammoniak auf Acetessigester ein, die Bildung von *1,3,5-Trimethyldihydropyridindicarbonsäureester* (s. Bd. II).

Hexaaethylidentetramin $(CH_3CH)_6N_4$, F. 102°, mit $6H_2O$ F. 96°, entsteht durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit wässerigem Ammoniak auf 150° (C. 1900 I, 901).

Chloralammoniak $CCl_3CH{<}^{NH_2}_{OH}$, F. 63°.

Ueber **Chloralimide** $(CCl_3CH{:}NH)_3$, deren Isomerie vielleicht auf denselben Ursachen beruht, wie die der polymeren Thioaldehyde (S. 232), und **Dehydrochloralimide** $C_6H_4Cl_9N_3$ s. B. **25**, R. 794; **21**, R. 628.

C. **Aldoxime** $R'.CH{=}N.OH$ (V. Meyer, 1883).

Die Aldoxime entstehen, wenn man auf Aldehyde Hydroxylamin [eine wässerige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat (1 Mol.) versetzt mit der aequivalenten Menge Soda ($^1/_2$ Mol.)] in der Kälte wirken lässt. Offenbar bildet sich stets zunächst ein dem Aldehydammoniak entsprechendes unbeständiges Additionsproduct, das aus Chloral sich in der That festhalten lässt, aber leicht in das Oxim übergeht:

$$CH_3C{<}^{O}_{H} \xrightarrow{NH_2OH} \left(CH_3C{<}^{NH(OH)}_{OH}{}_{H}\right) \xrightarrow{-H_2O} CH_3C{<}^{NOH}_{H}$$

$$CCl_3C{<}^{O}_{H} \xrightarrow{NH_2OH} CCl_3C{<}^{NH(OH)}_{OH}{}_{H} \xrightarrow{-H_2O} CCl_3C{<}^{NOH}_{H}.$$

Die Aldoxime sind farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, die Anfangsglieder der Reihe leicht in Wasser löslich. Beim Erwärmen mit Säure

nehmen die Oxime Wasser auf und gehen in Aldehyde und Hydroxylamin über. Durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden gehen die Aldoxime schliesslich in *Nitrile* (s. d.) über:

$$\underset{\text{Acetoxim}}{CH_3CH{=}NOH} + (CH_3CO)_2O = \underset{\text{Acetonitril.}}{CH_3CN} + 2CH_3CO_2H$$

Wie die Aldehyde selbst, so addiren auch ihre Oxime und Hydrazone (s. S. 237) Blausäure, wodurch Amidoxyl- oder Hydrazinonitrile entstehen (B. **29**, 62). Bei der unmittelbaren Einwirkung von Halogenalkylen auf Aldoxime und Ketoxyme entstehen nur Alkylstickstoffderivate der Isoxime (Bd. II) $RHC\begin{smallmatrix}NR'\\O\end{smallmatrix}$ und $R_2C\begin{smallmatrix}NR'\\O\end{smallmatrix}$ (C. 1901 I, 1147).

Formoxim, *Formaldoxim* $CH_2{=}N.OH$, Kp. 84°, geht freiwillig in das polymere **Triformoxim** $CH_2\begin{smallmatrix}N(OH).CH_2\\N(OH).CH_2\end{smallmatrix}N.OH$ über (B. **29**, R. 658). Mit Wasser gekocht gibt Formoxim Blausäure (B. **28**, R. 233; C. 1898 II, 18).

Acetaldoxim $CH_3CH{:}NOH$, F. 47°, Kp. 115°, existirt noch in einer zweiten bei 12° schmelzenden Modification, die leicht in die andere übergeht (B. **26**, R. 610; **27**, 416; C. 1898 II, 178).

Chloralhyhroxylamin $CCl_3CH(OH)NH(OH)$, F. 98° (B. **25**, 702), geht schon beim Stehen an der Luft über in **Chloraloxim** $CCl_3CH{=}NOH$, F. 39—40°.

Propionaldoxim $C_2H_5.CH{=}NOH$, Kp. 130—132°. **Isobutyraldoxim** $(CH_3)_2CH.CH{=}NOH$, Kp. 139°. **Isovaleraldoxim** $(CH_3)_2CH.CH_2CH{=}NOH$, Kp. 164—165°. **Oenanthaldoxim** $CH_3(CH_2)_5CH{:}NOH$, F. 55,5°, Kp. 195°. **Myristinaldoxim** F. 82° (B. **26**, 2858). Die Aldoxime der Fettreihe schliessen sich im Verhalten den aromatischen Synaldoximen an (B. **28**, 2019).

D. Endständige **Diazoparaffine** entstehen, wie von Pechmann 1894 fand, aus acylirten Nitrosaminen durch Alkalien. Nur das Diazomethan ist etwas genauer untersucht.

Diazomethan, *Azimethylen* CH_2N_2, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes, geruchloses, sehr giftiges Gas, das die Haut, Augen und Lungen stark angreift. Man stellt es am besten durch Zersetzung von Nitrosomethylurethan mit Alkalien dar, wobei als Zwischenproduct methylazosaures Alkali entsteht, das mit Wasser Diazomethan gibt (Hantzsch und Lehmann B. **35**, 897).

$$CH_3N\begin{smallmatrix}NO\\CO_2C_2H_5\end{smallmatrix} \longrightarrow CH_3N{=}N.OK \longrightarrow CH_2\begin{smallmatrix}N\\N\end{smallmatrix}$$

Das Diazomethan zeigt die Reactionsfähigkeit des Diazoessigesters (s. d.). Mit Wasser gibt das Diazomethan Methylalkohol. Jod wandelt es in Methylenjodid um. Anorganische und organische Säuren werden in ihre Methylester: Salzsäure in Chlormethyl, Blausäure in Acetonitril verwandelt; Phenole in die Anisole, Toluidin in Methyltoluidin übergeführt. Mit Acetylen verbindet sich das Diazomethan zu Pyrazol, mit Fumarsäuremethylester zu Pyrazolindicarbonsäureester (B. **28**, 1624, 2377; **31**, 2950); Verhalten gegen Chinone vgl. B. **32**, 2292.

E. **Aldehydhydrazone** (E. Fischer, A. **190**, 134; **236**, 137).

Den *Aldoximen* entsprechen die Aldehydhydrazone, die Umsetzungsproducte von Aldehyden und *Hydrazinen* (s. d.), die sich beim Vermischen der Generatoren in aetherischer Lösung

bilden. Das durch die Reaction gebildete Wasser wird mit CO_3K_2 entfernt und das Hydrazon durch Destillation unter vermindertem Druck gereinigt:

$$CH_3CHO + H_2N.NHC_6H_5 = CH_3CH{=}N.NHC_6H_5 + H_2O.$$

Acetaldehydhydrazon, *Aethylidenphenylhydrazin* $CH_3CH{=}N.NHC_6H_5$, Kp. 140° (20 mm). Aus der abgekühlten Lösung des frisch destillirten Präparates in 75 pctigem Alkohol scheiden sich bei 63—65° schmelzende Krystalle ab. Erhitzt man die Lösung nach Zusatz von etwas concentrirter Natronlauge drei Minuten zum Kochen, so scheidet sich beim Erkalten eine bei 98—101° schmelzende Modification ab. Löst man Azophenylaethyl (s. Bd. II) in kalter concentrirter Schwefelsäure, so geht es in Acetaldehydphenylhydrazon über (B. **29**, 793). Aus der Lösung von Phenylhydrazinbitartrat fällt Aldehyd die bei 77,5° schmelzende Verbindung $CH_3.CHO.2(C_6H_5NHNH_2)$ (B. **29**, R. 596). **Propylaldehydphenylhydrazon** $CH_3CH_2CH{=}N_2HC_6H_5$, Kp. 205° (180 mm). Diese Hydrazone addiren Blausäure und gehen in die Nitrile von Hydrazidosäuren über (B. **25**, 2020; vgl. S. 236).

Abweichend von den höheren Homologen liefert der Formaldehyd mit Phenylhydrazin das **Trimethylenphenylhydrazin** $(C_6H_5N_2)_2(CH_2)_3$, F. 183 bis 184° (vgl. auch B. **29**, 1473, R. 777).

Formalazin $CH_2{=}N{-}N{=}CH_2$ (?) bildet eine amorphe, weisse, etwas hygroscopische Masse, (B. **26**, 2360). **Aethylidenazin** $CH_3.CH{=}N{-}N{=}CH.CH_3$, Kp. 95° (J. pr. Ch. [2] **58**, 325).

2B. Olefinaldehyde $C_nH_{2n-1}.CHO$. Die ungesättigten Aldehyde mit einer doppelten Kohlenstoffbindung stehen in derselben Beziehung zu den Olefinalkoholen (S. 146) wie die Grenzaldehyde zu den Grenzalkoholen. Ihre Aldehydogruppe zeigt die gleiche Reactionsfähigkeit wie die der Grenzaldehyde, ausserdem gibt der ungesättigte Rest C_nH_{2n-1} Veranlassung zu Additionsreactionen, wie sie die Olefine zeigen. Mit den Grenzaldehyden sind einige der Olefinaldehyde durch Condensationsreactionen verknüpft, z. B. Crotonaldehyd, Tiglinaldehyd, Methylacroleïn u. a. Wie die Paraffinaldehyde lassen sich auch die Olefinaldehyde mit Malonsäure condensiren (B. **35**, 1136).

Acroleïn $CH_2{:}CH.CHO$, Kp. 52°. Es entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol und bei der Destillation von Glycerin (1 Th.) mit Kaliumdisulfat (2 Th.) (B. **20**, 3388; A. Suppl. **8**, 180; C. 1900 I, 962; B. **35**, 1137) oder mit Borsäure (B. **32**, 1352) sowie bei der Zersetzung von Fetten durch Hitze:

$$\begin{array}{ccccc} CH_2OH & & CHOH & & CHO \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ CHOH & \xrightarrow{-H_2O} & CH & \longrightarrow & CH_2 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ CH_2OH & & CH_2OH & & CH_2OH \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{c} CHO \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2. \end{array}$$

Das Acroleïn ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, D_{20} 0,8410, von unerträglich stechendem Geruch. Löst sich in 2—3 Th. Wasser. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung unter

Spiegelbildung und oxydirt sich an der Luft zu Acrylsäure. Mit primären Alkalisulfiten geht es keine Verbindung ein. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in *Allylalkohol* (S. 147).

Acroleïnacetal CH_2:CH.CH$(OC_2H_5)_2$, Kp. 123°, entsteht durch Einwirkung von gepulvertem KOH auf Chlorpropionaldehydacetal, das man aus Acroleïn mit Alkohol und Salzsäure erhält (B. **31**, 1797) s. a. Glycerinaldehyd.

Durch Einwirkung von PCl_5 entsteht aus Acroleïn das Dichlorpropylen CH_2:CH.$CHCl_2$, Kp. 84°. Mit HCl verbindet es sich zu β-*Chlorpropylaldehyd* (S. 226), mit Brom zu dem Dibromide $CH_2Br.CHBr.CHO$, welches mit Wasser erhitzt Glycerinaldehyd, mit Salpetersäure oxydirt α,β-*Dibrompropionsäure* bildet und sich mit Barythydrat in *α-Acrose* oder (d + l) *Fructose* (s. d.) umwandelt (B. **20**, 3388).

Beim Aufbewahren verwandelt sich das Acroleïn in eine amorphe weisse Masse: Disacryl. Erwärmt man die Verbindung von Acroleïn mit HCl (s. o.) mit Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so entsteht Metacroleïn, F. 45°, dessen Dampfdichte, im Vacuum bestimmt, der Formel $(C_3H_4O)_3$ entspricht.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Acroleïn entsteht sog. Acroleïnammoniak $2C_3H_4O + NH_3 = C_6H_9NO + H_2O$, eine gelbliche, beim Trocknen sich bräunende Masse, die mit Säuren amorphe Salze bildet. Beim Destilliren gibt es *Picolin* (s. d.) $C_5H_4N.CH_3$. Mit Hydrazin geht das Acrolein in Pyrazolin, mit Phenylhydrazin in 1-Phenylpyrazolin über (B. **28**, R. 69).

Crotonaldehyd CH_3.CH:CH.CHO, Kp. 104° (Kekulé, A. **162**, 91), entsteht durch Condensation von *Aethylaldehyd* (S. 223) aus primär gebildetem *Aldol* beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure, mit Wasser und Zinkchlorid oder mit Natriumacetatlösung auf 100° (B. **14**, 514; **25**, R. 732). Aldol spaltet beim Erhitzen und mit verd. HCl Wasser ab, um in Crotonaldehyd überzugehen:

$$2CH_3CHO \longrightarrow CH_3CH(OH).CH_2.CHO \longrightarrow CH_3CH{=}CH.CHO.$$

Der Crotonaldehyd bildet eine stechend riechende, in Wasser lösliche Flüssigkeit vom D_0 1,033, die bei 104° kocht. Er oxydirt sich an der Luft zu *Crotonsäure* und reducirt Silberoxyd (B. **29**, R. 290). Mit HCl verbindet er sich zu β-*Chlorbutylaldehyd* (S. 226); beim Stehen mit verdünnter Salzsäure verbindet er sich mit Wasser zu *Aldol*. Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure entstehen *Crotonalkohol, Butylaldehyd* und *Butylalkohol*.

Erhitzt man die alkoholische Lösung von Aethylaldehydammoniak auf 120°, so bildet sich **Crotonal-ammoniak** $C_8H_{13}NO$ **(Oxytetraldin)**. Eine braune amorphe Masse, welche sich beim Erhitzen in Wasser und in *Collidin* (s. d. $C_5H_2N(CH_3)_3$ zersetzt.

Tiglinaldehyd, Guajol $CH_3CH{=}C(CH_3).CHO$, Kp. 116°, aus Guajakharz bei der Destillation und durch Condensation von Aethyl- mit Propylaldehyd erhalten. **Methyl-aethylacroleïn** $C_2H_5.CH{:}C(CH_3).CHO$, Kp. 137°, durch Condensation von Propylaldehyd (S. 224).

Zu den Olefinaldehyden gehört auch das **Citronellal** und das mit diesem isomere **Rhodinal**, zu den Diolefinaldehyden das **Geranial** oder **Citral**. Die genannten Aldehyde werden im Anschluss an die zugehörigen Alkohole im zweiten Band bei den *olefinischen Terpenen* abgehandelt.

2 C. Acetylenaldehyde $C_nH_{2n-3}.CHO$. **Propargylaldehyd** CH:C.CHO, Kp. 59°, entsteht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure aus dem bei

140° siedenden Acetal $CH{:}C.CH(OC_2H_5)_2$, das aus Acroleïnacetaldibromid mit alkohol. Kali gewonnen wird. Der Propargylaldehyd bildet eine leicht bewegliche, furchtbar zu Thränen reizende Flüssigkeit; er liefert ein weisses, heftig explodirendes Silbersalz. Mit Natronlauge versetzt zerfällt er bei gew. Temperatur augenblicklich in Acetylen und Natriumformiat: $CH{:}C.CHO + NaOH = CH{:}CH + NaO.CHO$ (Claisen B. **31**, 1021).

Homologe Acetylenaldehyde lassen sich durch Condensation von Monalkylacetylennatrium mit Ameisenester und Zersetzung des Additionsproductes durch Wasser bereiten (C. 1901 II, 461) z. B. aus Oenanthylidennatrium: **Amylpropiolaldehyd** $CH_3[CH_2]_4.C{\equiv}C{-}CHO$ Kp. 186°; Kp.$_{26}$ 89° nach dem Schema:

$$R.C{\equiv}CNa \longrightarrow R.C{\equiv}C{-}C(H)(ONa){-}OC_2H_5 \longrightarrow R.C{\equiv}C{-}CHO.$$

3 A. Ketone der Grenzreihe, Paraffinketone $C_nH_{2n}O$.

Bereits in der Einleitung zu den Aldehyden und Ketonen (S. 212) ist auf die weitgehende Aehnlichkeit der beiden Körperklassen hingewiesen worden, die in einigen der wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungsreactionen der Aldehyde und Ketone zum Ausdruck kommt. Auch ist dort (S. 214) schon mitgetheilt, dass man zwei Arten von Ketonen voneinander unterscheidet:

1. einfache Ketone mit zwei gleichen Alkylen.
2. gemischte Ketone mit zwei verschiedenen Alkylen.

Bildungsweisen. 1. Durch Oxydation der secundären Alkohole, wobei die $=CH.OH$ Gruppe in die $=CO$ Gruppe übergeht (S. 213).

2. Eine Art von Ketonen, die sog. Pinakoline, entstehen aus ditertiären Glycolen, den sog. *Pinakonen* (s. d.), durch Entziehung von Wasser mittelst heisser Salzsäure oder heisser verdünnter Schwefelsäure. Das einfachste ditertiäre Glycol ist das *Tetramethylglycol* oder *Pinakon*, und man sollte erwarten, dass aus demselben durch Wasserentziehung das *Tetramethylaethylenoxyd* entstehen würde, allein dasselbe lagert sich unter Vollziehung einer merkwürdigen intramolecularen Atomverschiebung in das einfachste Pinakolin, das Tertiärbutylmethylketon um:

$$\underset{\text{Tetramethylglycol Pinakon}}{(CH_3)_2C(OH){-}(CH_3)_2C(OH)} \longrightarrow \left(\begin{matrix}(CH_3)_2C\\ |\\ (CH_3)_2C\end{matrix}\!\!>\!O\right) \longrightarrow \underset{\text{Tertiärbutylmethylketon Pinakolin.}}{(CH_3)_3C.CO.CH_3}$$

3. Aus den sog. Ketonchloriden durch Erhitzen mit Wasser:

$$(CH_3)_2.CCl_2 \xrightarrow[100°]{H_2O} (CH_3)_2.CO.$$

4. Aus den Natriumsalzen der Mononitroparaffine (S. 176, 177) deren Nitrogruppe an einem mittelständigen Kohlenstoffatom steht, beim Behandeln mit Säuren (B. **29**, 202):

$$2(CH_3)_2C{:}NOONa + 2HCl = 2(CH_3)_2CO + N_2O + 2NaCl + H_2O.$$

Kernsynthetische Bildungsweisen. 5. Durch Destillation der Calcium oder Baryumsalze der Essigsäure und ihrer höheren Homologen. Unterwirft man ein solches Salz für sich der Destillation, so entsteht ein einfaches Keton; unterwirft man ein Gemisch aequimolecularer Mengen der Salze zweier Säuren der Destillation, so entstehen gemischte Ketone (S. 214).

Bei der Darstellung hochmolecularer Ketone destillirt man im luftverdünnten Raum. Aus einigen normalen Fettsäuren sind die Ketone mit P_2O_5 dargestellt worden (B. **26**, R. 495).

6. Durch Electrolyse des Gemisches eines ketoncarbonsauren Kaliumsalzes mit einem fettsauren Kaliumsalz, z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CO_2K \\ \quad CH_3.CO_2K \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.CO \\ \quad\ \dot{C}H_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH_2CH_2CO_2K \\ \qquad\qquad CH_3CO_2K \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3.CO.CH_2.CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_3. \end{array}$$

7. Durch Einwirkung von Zinkalkylen auf Säurechloride (Freund, 1860).

Dabei tritt zunächst, wie bei den tertiären Alkoholen (S. 126) bereits auseinandergesetzt wurde, eine Addition von einem Molecül Zinkalkyl an ein Molecül Säurechlorid unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung ein (A, **175**, 361; **188**, 104):

$$CH_3C\begin{array}{l}\diagup O \\ \diagdown Cl\end{array} + Zn(CH_3)_2 = CH_3C\begin{array}{l}\diagup O\_Zn\_CH_3 \\ \diagdown Cl\end{array}\!\!-CH_3$$

Zersetzt man dieses Additionsproduct mit einem zweiten Molecül Säurechlorid, so entsteht Chlorzink und ein Keton:

$$CH_3.C\begin{array}{l}\diagup O\_Zn\_CH_3 \\ \diagdown Cl\end{array}\!\!-CH_3 + CH_3COCl = 2CH_3.CO.CH_3 + ZnCl_2.$$

In manchen Fällen z. B. bei der Darstellung des gewöhnlichen Pinakolins aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl, ist es zweckmässiger, das Additionsproduct von Zinkmethyl und Säurechlorid unmittelbar mit Wasser zu zersetzen, wobei sich das Zinkoxydhydrat mit der Salzsäure umsetzt in Chlorzink:

$$CH_3C\begin{array}{l}\diagup O\_Zn\_CH_3 \\ \diagdown Cl\end{array}\!\!-CH_3 + 2H_2O = CH_3.COCH_3 + Zn(OH)_2 + HCl + CH_4.$$

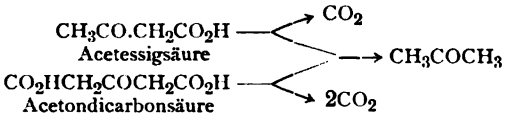
8. Durch Einwirkung von wasserfreiem Eisenchlorid auf Säurechloride. Hierbei entstehen unter Salzsäureabspaltung zunächst Chloride von β-Ketoncarbonsäuren, daraus mit Wasser freie β-*Ketoncarbonsäuren*, die leicht in Kohlensäure und Ketone zerfallen (vgl. Bildungsweise 8 und 9):

$$2C_2H_5COCl \xrightarrow{Fe_2Cl_6} C_2H_5.\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.COCl \xrightarrow{H_2O} C_2H_5CO.\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}HCO_2H \xrightarrow{-CO_2} C_2H_5CO.C_2H_5.$$

9. Durch Abbau: Durch Oxydation von Dialkylessigsäuren und den ihnen entsprechenden α-Oxydialkylessigsäuren; letztere entstehen dabei als Zwischenproducte der Oxydation aus ersteren, z. B.:

$$(CH_3)_2.CH.CO_2H \xrightarrow{O} (CH_3)_2C(OH)CO_2H \xrightarrow{O} (CH_3)_2CO + CO_2 + H_2O.$$

10. Durch Spaltung von β-Ketonmono- und -dicarbonsäuren, z. B.:



vgl. Acetessigester und Homologe, sowie Acetondicarbonsäure.

Ketone treten bei der trockenen Destillation von Citronensäure, Zucker, Cellulose (Holz) und vielen anderen Kohlenstoffverbindungen auf.

Nomenclatur und Isomerie. Die Bezeichnung Keton ist von dem einfachsten und zuerst bekannt gewordenen Keton, dem Aceton, abgeleitet. Die Namen der Ketone werden durch Zusammenstellung der Namen der Alkyle mit dem Wort Keton gebildet, also Dimethylketon, Methylaethylketon u. s. w.

Nach A. Baeyer werden die Ketone als Ketosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe betrachtet und die mit zwei Alkoholradicalen verbundene Gruppe CO als Ketogruppe bezeichnet. Da nach diesem Vorschlag ein Kohlenstoffatom in dem Namen Ketopropan doppelt bezeichnet wird, räth Kekulé den zweifach an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff als »Oxo«-Sauerstoff zu bezeichnen. Aceton CH_3COCH_3 wäre dann 2-*Oxopropan*, Propylaldehyd CH_3CH_2CHO 1-*Oxopropan*. Die »Genfer Namen« der Ketone werden durch Anhängung der Endsilbe »on« an den Namen des Kohlenwasserstoffs gebildet: Aceton heisst [*Propanon*], Methylaethylketon heisst [*Butanon*].

Da jedem secundären Alkohol ein Keton entspricht, so ist die Zahl der isomeren Ketone von bestimmtem Kohlenstoffgehalt gleich der Zahl der denkbaren secundären Alkohole von demselben Kohlenstoffgehalt. Die *einfachen Ketone* sind mit den *gemischten Ketonen* von gleich grossem Kohlenstoffgehalt isomer. Die Isomerie der Ketone untereinander beruht also auf der Homologie der mit der CO-Gruppe verbundenen Alkoholradicale. Ueber die Isomerie der Ketone mit anderen Verbindungen s. die Isomerie der Aldehyde S. 216.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Ketone sind neutrale Körper. Die niederen Glieder der Grenzketone bilden flüchtige, ätherisch riechende Flüssigkeiten, die höheren Glieder der Reihe sind feste Körper.

Bei der Aufzählung der Umwandlungen der Ketone wird meist das am besten untersuchte, wichtigste Keton, das Aceton, als Beispiel angeführt werden.

1. Wesentlich unterscheiden sich die Ketone von den Aldehyden durch ihr Verhalten bei der Oxydation. Die Ketone vermögen alkalische Silberlösung nicht zu reduciren, sie sind keine so leicht oxydirbaren Körper wie die Aldehyde. Wendet man

kräftigere Oxydationsmittel an, so erleiden die Ketone fast stets an der CO-Gruppe eine Spaltung, es entstehen Carbonsäuren und gegebenenfalls Ketone mit geringerem Kohlenstoffgehalt:

$$CH_3.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3CO_2H \text{ und } HCO_2H \xrightarrow{O} CO_2 + H_2O$$
$$C_2H_5.CO.C_2H_5 \longrightarrow C_2H_5CO_2H \text{ und } CH_3CO_2H.$$

Bei den gemischten Ketonen bleibt die CO-Gruppe, wenn beide Alkoholradicale primär sind, nicht, wie man früher anzunehmen geneigt war, ausschliesslich mit dem kleineren Alkoholradical in Verbindung, sondern die Reaction verläuft in den beiden möglichen Richtungen, z. B.:

$$CH_3CH_2.COCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow \begin{cases} CH_3CO_2H \text{ und } CO_2H.CH_2CH_2CH_3 \\ 2CH_3.CH_2CO_2H. \end{cases}$$

Ist eines der Alkoholradicale secundär, so wird es als Keton abgespalten, das dann weiter oxydirt wird, während mit einem tertiären Alkoholradical die CO-Gruppe als Carboxyl verbunden bleibt.

Die Hauptrichtung der Oxydation ist weniger abhängig von dem Oxydationsmittel als der Oxydationstemperatur (A. **161**, 285; **186**, 257; B. **15**, 1194; **17**, R. 315; **18**, 2266, R. 178; **25**, R. 121).

Bemerkenswerth ist, dass es mittelst Kaliumpermanganatlösung gelang, das *Pinakolin* (S. 239) in die entsprechende α-Ketoncarbonsäure von gleich grossem Kohlenstoffgehalt: in die *Trimethylbrenztraubensäure* umzuwandeln:

$$\underset{\text{Pinakolin}}{(CH_3)_3C.CO.CH_3} \xrightarrow{3O} \underset{\text{Trimethylbrenztraubensäure.}}{(CH_3)_3C.CO.CO_2H}$$

Dagegen führt Wasserstoffsuperoxyd das Aceton in ein Superoxyd über, während Sulfomonopersäure oder Caro'sche Säure HOO_2SO_2H ein anderes Superoxyd (S. 247) liefert.

2. Durch conc. Salpetersäure werden die Ketone ebenfalls gespalten und zum Theil in Dinitroparaffine umgewandelt (S. 180):

$$(C_2H_5)_2CO \xrightarrow{NO_3H} CH_3CH(NO_2)_2$$
$$(CH_3CH_2CH_2)_2CO \longrightarrow CH_3CH_2CH(NO_2)_2.$$

Daneben entsteht aus geeignet constituirten Ketonen, wie dem Isopropylisobutylketon ein α-Diketon (C. 1900 II, 624).

3. Durch Amylnitrit werden die Ketone bei Gegenwart von Natriumaethylat oder Salzsäure in Isonitrosoketone umgewandelt:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{NOOC_5H_{11}} CH_3CO.CH(NOH)$$
$$CH_3CO.CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CO.C(NOH).CH_3.$$

Als *Monoxime* von α-*Ketoaldehyden* oder α-*Diketonen* werden die Isonitrosoketone später im Anschluss an diese beiden Klassen von Verbindungen abgehandelt.

4. Stickoxyd wirkt auf Ketone, die neben dem Carbonyl ein Methyl oder ein Methylen enthalten, bei Gegenwart von Natriumaethylat so ein, dass die Natriumsalze von Diisonitraminketonen entstehen, die mit Wasser in Carbonsäuren und *Diisonitraminalkylennatrium* (S. 180) zerfallen (A. **300**, 95):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO \xrightarrow[2C_2H_5ONa]{4NO} CH_3.CO.CH\!<\!\begin{matrix} N_2O_2Na \\ N_2O_2Na \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} CH_3CO_2H + CH_2\!<\!\begin{matrix} N_2O_2Na \\ N_2O_2Na \end{matrix}$$

Ebenso wie bei den Aldehyden beruht auch bei den

Ketonen eine Anzahl von Additionsreactionen auf der leichten Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffverbindung. Diese Reactionen sind auch bei den Ketonen theilweise von einer Wasserabspaltung unmittelbar gefolgt.

5. Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam, oder electrolytischen Wasserstoff, C. 1900 II, 795) werden die Ketone in *secundäre Alkohole* (S. 126) umgewandelt, aus denen sie durch Oxydation entstehen; daneben entstehen ditertiäre Glycole, sog. *Pinakone* (S. 239):

$$(CH_3)_2CO + 2H = (CH_3)_2CH.OH.$$

6. Mit *Wasser* vereinigen sich die gewöhnlichen Ketone ebenso wenig wie die gewöhnlichen Aldehyde, wohl aber bilden die polyhalogensubstituirten Acetone mit $4H_2O$ und $2H_2O$ Hydrate.

7. Den *Acetalen* (S. 228) entsprechende Abkömmlinge der Ketone entstehen aus β-Dialkyloxycarbonsäuren durch Abspaltung von CO_2 und aus Ketonen mit Orthoameisensäureaether, oder mit Formimidoaether und Alkoholen, als nascirenden Orthoameisensäureestern (Claisen B. **31**, 1010).

8. Ebenso nähern sich die Ketone den Aldehyden in ihrem Verhalten a) gegen Schwefelwasserstoff und b) gegen Mercaptane bei Anwesenheit von Salzsäure: es entstehen polymere Thioketone (S. 248), beziehungsweise den *Mercaptalen* (S. 232) entsprechende Verbindungen, die Mercaptole (S. 249), z. B. $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$.

9. Mit Säureanhydriden vereinigen sich die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht, nur von dem Pinakolin ist bekannt geworden, dass es sich mit Essigsäureanhydrid zu einem bei 65° schmelzenden Diacetat verbindet (B. **26**, R. 14).

10. Mit sauren schwefligsauren Alkalien vereinigen sich nur solche Ketone, welche eine Methylgruppe enthalten, zu krystallinischen Verbindungen, die wie die entsprechenden Aldehydabkömmlinge als Salze von Oxysulfonsäuren aufzufassen sind:

$$(CH_3)_2CO + SO_3HNa = (CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\SO_3Na.\end{matrix}$$

Diese Doppelverbindungen können zur Abscheidung und Reinigung der Ketone dienen, welche letzteren aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure oder Sodalösung wiedergewonnen werden.

11. Verhalten der Ketone gegen Ammoniak, Hydroxylamin, Hydrazin und Phenylhydrazin. a) Gegen Ammoniak verhält sich Aceton abweichend von den Aldehyden; es treten kernsynthetische Reactionen ein unter Bildung von Diacetonamin und Triacetonamin (S. 253). Dagegen setzen sich die Ketone b) mit Hydroxylamin zu Ketoximen (S. 250) und c) mit Phenylhydrazin zu Hydrazonen (S. 251) um, ebenso wie die Aldehyde (S. 518).

12. Phosphortrichlorid setzt sich mit Aceton bei Gegenwart von Al_2Cl_6 unter Salzsäureentwicklung um zu einer bei 35° schmelzenden und bei

$PCl{-}O$

235° kochenden Verbindung $CH_3.CO.CH{-}C(CH_3)_2$ (B. 17, 1273; 18, 898).

13. Phosphorpentachlorid, Phosphortrichlorid-dibromid und Phosphorpentabromid ersetzen den Sauerstoff der Ketone durch zwei Chlor- beziehungsweise zwei Bromatome.

Diese Reaction dient als Darstellungsmethode für die an einem mittelständigen C-Atom zweifach chlor- oder bromsubstituirten Paraffine. Da sich in den »*Ketonchloriden*« das Chlor leicht durch Wasserstoff ersetzen lässt, so vermitteln sie die Umwandlung der Ketone in entsprechende Paraffine (S. 90).

14. Durch Chlor und Brom werden die Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Ketone substituirt.

15. Während sich die Anfangsglieder der Aldehyde leicht polymerisiren, kennt man keine polymeren Modificationen eines Ketons. Die Ketone sind symmetrisch gebaut im Vergleich zu den Aldehyden.

Kernsynthetische Reactionen der Ketone.

Schon bei der Besprechung der Einwirkung von Ammoniak und von Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Aceton (vgl. 11 und 12) haben wir kernsynthetische Reactionen, deren das Aceton fähig ist, kennen gelernt. Wichtiger sind die folgenden:

1. Wie sich zwei Aldehydmolecüle zu *Aldol* zu *condensiren* vermögen, so verbinden sich Aldehyd oder Chloral mit Aceton zu Hydracetylaceton und Trichlorhydracetylaceton (s. d.):

$$CH_3C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + CH_3CO.CH_3 = CH_3CH\begin{matrix}OH\\CH_2CO.CH_3.\end{matrix}$$

Auch mit anderen Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, lässt sich Aceton condensiren, ohne dass es gelingt, die zunächst sich bildenden Ketonalkohole festzuhalten. Es spaltet sich sofort Wasser ab und es entstehen ungesättigte Verbindungen, entsprechend der Condensation von zwei Molecülen Aldehyd zu *Crotonaldehyd*. So vereinigen sich zwei Molecüle Aceton bei Gegenwart von $ZnCl_2$, HCl, SO_4H_2 unmittelbar unter Wasserabspaltung zu Mesityloxyd (S. 251), das sich mit einem dritten Molecül Aceton zu Phoron (S. 251) condensirt. Die zunächst entstehenden Ketonalkohole waren nicht fassbar;

$$(CH_3)_2CO + CH_3.CO.CH_3 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH_3 + H_2O$$

Mesityloxyd.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH_3 + CO(CH_3)_2 = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH.CO.CH{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} + H_2O$$

Phoron.

2. Mit concentrirter Schwefelsäure gehen Aceton und einige andere Ketone von geeigneter Constitution in symmetrische trialkylirte Benzolkohlenwasserstoffe über, wahrscheinlich unter Zwischenbildung alkylirter Acetylene (S. 108). Aceton liefert Mesitylen:

$$3\,CO\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \xrightarrow{SO_4H_2} \left(3\,C\begin{matrix}\cdots\\CH\end{matrix}\right) \longrightarrow CH_3.C\begin{matrix}CH{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\\CH{-}C\begin{matrix}\cdots\\CH_3\end{matrix}\end{matrix}$$

Aceton — Allylen — Mesitylen.

3. Mit Kalk oder Natriumaethylat condensirt sich das Aceton zu Isophoron, einem Trimethyloxocyclohexen (Bd. II).

4. Wie die Aldehyde, so verbinden sich die Ketone mit Cyanwasserstoff zu *Oxycyaniden* oder *Cyanhydrinen*, den Nitrilen von α-Oxysäuren, welche im Anschluss an die α-*Oxysäuren* abgehandelt werden, die man mittelst Salzsäure daraus gewinnen kann:

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{CNH} (CH_3)_2C\langle{}^{CN}_{OH} \xrightarrow[2H_2O]{HCl} (CH_3)_2.C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$$

α-Oxyisobuttersäure.

5. Auch Chloroform vermag sich an Aceton bei Gegenwart von Aetznatron zu addiren und das sog. Acetonchloroform zu liefern, das als Abkömmling der aus ihm darstellbaren α-Oxyisobuttersäure bei dieser abgehandelt wird:

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{HCCl_3} (CH_3)_2C\langle{}^{CCl_3}_{OH} \longrightarrow (CH_3)_2C\langle{}^{CO_2H}_{OH}$$

Acetonchloroform — α-Oxyisobuttersäure.

6. Mit nascirendem Wasserstoff ergeben die Ketone neben den secundären Alkoholen (S. 126) die Pinakone, also ditertiäre Glycole (S. 243):

$$2(CH_3)_2CO + 2H = \begin{matrix}(CH_3)_2.C(OH)\\ |\\ (CH_3)_2.C(OH)\end{matrix}$$

Pinakon
Tetramethylglycol.

Aceton, *Dimethylketon* [*Propanon*] CH_3COCH_3, Kp. 56,5°, F. −94° (B. **33**, 638), ist isomer mit *Propylaldehyd, Propylenoxyd, Trimethylenoxyd* und *Allylalkohol*. Es findet sich in geringen Mengen im Blut und im normalen Harn; in grösserer Menge im Harn der Diabetiker (*Acetonurie*), in dem es durch Spaltung primär gebildeter Acetessigsäure zu entstehen scheint. Ferner tritt es bei der trockenen Destillation von *Weinsäure, Citronensäure* (s. d.), *Zucker, Cellulose* (*Holz*) auf, es findet sich daher im rohen *Holzgeist* (S. 131). Man gewinnt es technisch durch Destillation von Calciumacetat oder aus rohem Holzgeist.

Aceton entsteht auch durch Electrolyse einer Lösung von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium neben Diacetyl (B. **33**, 650).

Es entsteht ferner: Durch Oxydation von Isopropylalkohol, Isobuttersäure, α-Oxyisobuttersäure. Durch Erhitzen von Chloracetol und Bromacetol $CH_3CBr_2.CH_3$ mit Wasser auf 160—180°, sowie von β-Chlor- und β-Brompropylen $CH_3CBr{=}CH_2$ mit Wasser auf 200°. In letzterem Fall geht der wohl zunächst gebildete Alkohol: $CH_3.C(OH){=}CH_2$ unter intramolecularer Atomverschiebung in Aceton über (S. 46). In ähnlicher Weise entsteht Aceton auch aus Allylen $CH_3.C{\equiv}CH$ durch Einwirkung von Schwefelsäure oder $HgBr_2$ bei Gegenwart von Wasser (S. 108). Ferner bildet es sich bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid, vgl. die allgemeinen Bildungsmethoden der Ketone S. 240.

Das Aceton ist eine bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, D_{20} 0,7920. Mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; aus der wässerigen Lösung kann es durch Calciumchlorid oder Pottasche wieder abgeschieden werden. Es ist für viele Kohlenstoffverbindungen ein vortreffliches Lösungsmittel. Die wichtigsten Reactionen des Acetons sind bereits bei den Umwandlungen der Ketone S. 241 erörtert, also sein Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff, gegen Oxydationsmittel, Amylnitrit, Schwefelwasserstoff, Mercaptane und Salzsäure, Alkalidisulfit, Ammoniak, Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Phosphorpentachlorid, Halogene, Condensationsmittel, Blausäure, Chloroform und Alkalilauge. Ueber die Einwirkung von Natrium auf Aceton s. β-Allylalkohol S. 148.

Das Aceton wird zur Herstellung von *Sulfonal* (S. 249), *Chloroform* (S. 269) und *Jodoform* (S. 270) verwendet. Die Jodoformbildung dient auch zum Nachweis von Aceton (B. **18**, 1002; **14**, 1948; **17**, R. 503; **29**, R. 1006). Ueber andere Reactionen zum Nachweis von Aceton s. B. **17**, R. 503; **18**, R. 195; A. **223**, 143. Zur quantitativen Bestimmung des Acetons kann man Quecksilbersulfat verwenden (B. **32**, 986).

Die Homologen des Acetons. a) *Einfache Ketone*, meist durch Destillation der Ca- oder Ba-salze der entsprechendeu Fettsäuren bereitet.

Name	Formel	F.	Kp.
Diaethylketon, *Propion* [3-*Pentanon*] .	$CO(C_2H_5)_2$	—	103°
Di-n-Propylketon, *Butyron*	$CO(C_3H_7)_2$	—	144°
Di-isopropylketon, *Tetramethylaceton*	$CO[CH(CH_3)_2]_2$	—	124°
n-Capron	$CO(C_5H_{11})_2$	14,6°	226°
Tetraaethylaceton	$CO[CH(C_2H_5)_2]_2$	—	203°
Oenanthon	$CO(C_6H_{13})_2$	30°	263°
Caprylon	$CO(C_7H_{15})_2$	40°	—
Caprinon	$CO(C_8H_{17})_2$	48°	—
Lauron	$CO(C_{11}H_{23})_2$	69°	—
Myriston	$CO(C_{13}H_{27})_2$	76°	—
Palmiton	$CO(C_{15}H_{31})_2$	83°	—
Stearon	$CO(C_{17}H_{35})_2$	88°	—

Das Diaethylketon entsteht auch aus Kohlenoxyd und Kaliumaethyl (S. 209. Tetramethyl- und Tetraaethylaceton sind als Spaltungsproducte des *Pentamethyl-* beziehungsweise *Pentaaethylphloroglucins* (s. d.) erhalten worden bei der Oxydation dieser Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft (B. **25**, R. 504).

b) *Gemischte Ketone.* Die meisten dieser Ketone stellt man am zweckmässigsten durch Destillation der Baryumsalze der entsprechenden Fettsäuren mit Baryumacetat dar (S. 240).

Name	Formel	F.	Kp.
Methylaethylketon [*Butanon*] . . .	$CH_3.CO.C_2H_5$	—	81°
Methylpropylketon [*2-Pentanon*] . . .	$CH_3.CO.C_3H_7$	—	102°
Methylisopropylketon [*Methylbutanon*] .	$CH_3.CO.CH(CH_3)_2$	—	96°
Pinakolin, *Methyltertiärbutylketon*] . .	$CH_3.CO.C(CH_3)_3$	—	106°
Methyloenanthon, *Methylhexylketon* . .	$CH_3.CO.C_6H_{13}$	—	171°
Methylheptylketon	$CH_3.CO.C_7H_{15}$	−15°	193°
Methylnonylketon	$CH_3.CO.C_9H_{19}$	+15°	225°
Methyldecylketon	$CH_3.CO.C_{10}H_{21}$	21°	247°
Methylundecylketon aus Laurinsäure .	$CH_3.CO.C_{11}H_{23}$	28°	263°
Methyldodecylketon	$CH_3.CO.C_{12}H_{25}$	34°	(207°)
Methyltridecylketon aus Myristinsäure .	$CH_3.CO.C_{13}H_{27}$	39°	(224°)
Methyltetradecylketon	$CH_3.CO.C_{14}H_{29}$	43°	(231°)
Methylpentadecylketon aus Palmitinsäure	$CH_3.CO.C_{15}H_{31}$	48°	(244°)
Methylhexadecylketon aus Margarinsäure	$CH_3.CO.C_{16}H_{33}$	52°	(252°)
Methylheptadecylketon aus Stearinsäure	$CH_3.CO.C_{17}H_{35}$	55°	(265°)

Die eingeklammerten Kochpunkte sind unter 100 mm Druck bestimmt.

Methylaethylketon findet sich im rohen Holzgeist.

Das **Pinakolin** entsteht aus dem Pinakon genannten Hexylenglycol, dem Tetramethylglycol $(CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$, durch Wasserentziehung, ferner aus Trimethylacetylchlorid und Zinkmethyl (S. 240). Durch Oxydation mit Chromsäure zerfällt es in Trimethylessigsäure und Ameisensäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Trimethylbrenztraubensäure über (s. d.). Durch Jodmethyl und Kali wird es in **Pentamethylaceton** $(CH_3)_3C.CO.CH(CH_3)_2$, Kp. 134°, das Endproduct der Methylirung des Acetons, umgewandelt (A. **310**, 325). Durch Reduction liefert es Pinakolylalkohol (S. 141). Aus *homologen Pinakonen* sind homologe Pinakoline erhalten worden, so aus *Methyläthylpinakon* $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH).C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}$ das **Aethyl-tertiäramylketon** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C.CO.C_2H_5$, Kp. 150°.

Das **Methylnonylketon** bildet den Hauptbestandtheil des Rautenöls aus *Ruta graveolens*, dem es durch Schütteln mit einer conc. Natriumbisulfitlösung entzogen werden kann (C. 1902 I, 744), daneben findet sich **Methylheptylketon** (C. 1901 I, 1006).

Acetonsuperoxyde. Es sind zwei cyclische Acetonsuperoxyde bekannt: **Cyclodiacetonsuperoxyd** $(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}O-O\\O-O\end{matrix}\!>\!C(CH_3)_2$, F. 132°, entsteht durch Einwirkung von Caro'scher Säure: SO_5H_2 auf Aceton (B. **38**, 858). **Cyclotriacetonsuperoxyd** $(C_3H_6O_2)_3$ F. 97° wird aus Aceton und Wasserstoffsuperoxyd, besonders leicht unter Zusatz von Salzsäure erhalten. Es ist in Wasser unlöslich, in Benzol und Aether leicht löslich, es krystallisirt prachtvoll und explodirt durch Schlag oder Erhitzen heftig (B. **28**, 2265).

1. Halogensubstitutionsproducte der Ketone, bes. des Acetons.

Monochloraceton $CH_3.COCH_2Cl$, Kp. 119°, entsteht durch Einleiten von Chlor in kaltes Aceton (A. **279**, 313), am besten bei Gegenwart von Marmor (B. **26**, 597), ferner bei der Electrolyse eines Gemenges von Salzsäure

und Aceton (C. 1902 I, 101); seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. **α-Dichloraceton** $CH_3COCHCl_2$, Kp. 120^0, durch Chloriren von Aceton und aus Dichloracetessigsäure (B. **15**, 1165). **β-Dichloraceton** $ClCH_2.CO.CH_2Cl$, F. 45^0, Kp. $172—174^0$, durch Chloriren von Aceton und aus *α-Dichlorhydrin* $ClCH_2.CH(OH)CH_2Cl$ (s. d.) durch Oxydation mittelst Kaliumchromat und Schwefelsäure. **s-Tetrachloraceton** $Cl_2CH.COCHCl_2 + 2H_2O$, F. $48—49^0$, entsteht durch Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Chloranilsäure (B. **21**, 318) und Triamidophenol (B. **22**, R. 666) oder von Chlor auf Phloroglucin (B. **22**, 1478). **as-Tetrachloraceton** $CH_2Cl.CO.CCl_3$, Kp. 183^0, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Isopropylalkohol (C. 1897 I, 281). **Pentachloraceton** $CHCl_2.CO.CCl_3$, Kp. 193^0, aus Aceton und Chlor (A. **279**, 317).

Monobromaceton CH_3COCH_2Br, Kp.$_{8\ mm}$ 31^0 (B. **29**, 1555; **31**, 2684). **Pentabromaceton**, F. 74^0, entsteht aus Acetondicarbonsäure und Brom (C. 1899 I, 596). **Perbromaceton** $CBr_3.CO.CBr_3$, F. $110—111^0$, aus Triamidophenol (B. **10**, 1147) und aus Bromanilsäure (B. **20**, 2040; **21**, 2441) Brom und Wasser.

Jodaceton $CH_3CO.CH_2J$, Kp.$_{11\ mm}$ 58^0, unerträglich stechend riechendes Oel, entsteht aus Monochloraceton mit Jodkalium in wässrigmethylalkoholischer Lösung (B. **29**, 1557). **β-Dijodaceton** $CH_2J.CO.CH_2J$, aus Aceton und Chlorjod.

β-Chlorisobutylmetylketon $(CH_3)_2.CCl.CH_2.CO.CH_3$ und **Di-β-chlorisobutylketon** $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO.CH_2CCl(CH_3)_2$ sind die leicht zersetzlichen Additionsproducte von *Mesityloxyd* beziehungsweise *Phoron* und Salzsäure. **ω-Brombutylmethylketon** s. *Acetobutylalkohol*.

γ-Dibromketone entstehen aus *Oxetonen* (s. d.) durch Addition von 2HBr, z. B. **γ-Dibrombutylketon** $(CH_3CHBr.CH_2CH_2)_2CO$, aus Dimethyloxeton und 2HBr oder aus Diallylaceton (S. 255) durch Addition von 2HBr. **α-Dichlorketone** sind auch bei den Diketonen abgehandelt.

2. Alkylaether der Orthoketone. Die hypothetischen Glycole, als deren Anhydride man die Ketone auffassen kann, stehen zu den Ketonen in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die Orthocarbonsäuren zu den Carbonsäuren. Man darf daher in diesem Sinn von hyp. Orthoketonen reden, deren den Acetalen entsprechende Alkylaether man erhält aus β-Diaethoxycarbonsäuren durch Erhitzen und aus Aceton mit Orthoameisensäureester (Claisen, B. **31**, 1010):

$$CH_3.C(OC_2H_5)_2CH_2CO_2H \longrightarrow CH_3C(OC_2H_5)_2.CH_3 + CO_2$$
$$CH_3.CO.CH_3 + HC(OC_2H_5)_3 \longrightarrow CH_3C(OC_2H_5)_2.CH_3 + HCO_2C_2H_5.$$

Orthoacetonmethylaether $(CH_3)_2C(OCH_3)_2$, Kp. 83^0. **Orthoacetonaethylaether**, Kp. 114^0, campherartig riechende Flüssigkeit. Für sich beständig, zerfallen sie mit Wasser und einer Spur Mineralsäure in Ketone und Alkohole.

3. Ketonhaloïde entstehen, wie bereits S. 244 erwähnt, durch Einwirkung von PCl_5, PCl_3Br_2 und PBr_5 auf Ketone.

Acetonchlorid, Chloracetol $CH_3CCl_2CH_3$, Kp. 70^0, D_{16} 1,827. **Bromacetol**, Kp. 114^0, D_0 1,8149. **Methylaethyldichlormethan** $CH_3CCl_2C_2H_5$, Kp. 96^0. **Methylaethyldibrommethan**, Kp. 144^0. **Methyltertiärbutyldichlormethan** $CH_3CCl_2C(CH_3)_3$, Kp. 151^0. **Heptachlorpropan** $CHCl_2.CCl_2.CCl_3$, F. 30^0, Kp. 150^0 aus Pentachloraceton (A. **297**, 314).

4. Geschwefelte Abkömmlinge der Grenzketone.

A. Thioketone und ihre Sulfone. Bei der Einwirkung von *Schwefelwasserstoff* auf ein kaltes Gemisch von Aceton und conc. Salzsäure entsteht zunächst eine flüchtige Verbindung von höchst widerlichem, sich unglaublich

rasch verbreitendem Geruch, wahrscheinlich das einfache Thioaceton, das nicht näher untersucht ist. Als Endergebniss der Reaction wird das

Trithioaceton $(CH_3)_2C\langle{}^{S}_{S}\rangle{}^{C(CH_3)_2}_{C(CH_3)_2}$, F. 24°, Kp.13 mm 130° erhalten. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in das **Trisulfonaceton** $[(CH_3)_2CSO_2]_3$, F. 302°, über, durch Destillation unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich in

Dithioaceton $(CH_3)_2C\langle{}^{S}_{S}\rangle C(CH_3)_2$, Kp. 183—185°, welches auch durch Einwirkung von Phosphortrisulfid auf Aceton entsteht und durch Oxydation in **Disulfonaceton** $[(CH_3)_2CSO_2]_2$, F. 220—225°, übergeht.

B. **Mercaptole und ihre Sulfone.** Während die den *Acetalen* entsprechenden Ketonabkömmlinge nicht aus Ketonen und Alkoholen durch Wasserabspaltung erhalten werden konnten, lassen sich die den *Mercaptalen* entsprechenden Ketonabkömmlinge, die sog. Mercaptole, auf dieselbe Weise, am besten nämlich durch Einwirkung von Salzsäure auf Ketone und Mercaptane darstellen.

$$(CH_3)_2CO + 2C_2H_5SH \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C(SC_2H_5)_2 + H_2O.$$

Sie sind wie die Mercaptale unangenehm riechende Flüssigkeiten.

Acetonaethylmercaptol, *Dithioaethyldimethylmethan* $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$, Kp. 190—191°, wird aus Mercaptan oder, um den unerträglichen Geruch des Mercaptans zu vermeiden, aus aethylthioschwefelsaurem Natrium (S. 173) und Salzsäure dargestellt. Es verbindet sich mit Jodmethyl (B. **19**, 1787; **22**, 2592). Aus einer Reihe einfacher und gemischter Ketone sind auf diese Weise die entsprechenden Mercaptole bereitet und meist durch Oxydation in die entsprechenden Sulfone verwandelt worden, von denen einige medicinische Verwendung gefunden haben.

Sulfonal, *Acetondiaethylsulfon* $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, F. 126°, wurde von Baumann entdeckt und von Kast 1888 als wirksames Schlafmittel in den Arzneischatz eingeführt. Es entsteht aus dem Acetonmercaptol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat:

$$(CH_3)_2.C(SC_2H_5)_2 \xrightarrow{4O} (CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2$$

und aus dem *Aethylidendiaethylsulfon* (S. 233) durch Behandlung mit Natronlauge und Methyljodid (A. **253**, 147):

$$CH_3CH(SO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{NaOH} CH_3.CNa(SO_2C_2H_5)_2 \xrightarrow{JCH_3} (CH_3)_2C(SO_2C_2H_5)_2.$$

Trional, *Methylaethylketon-diaethylsulfon*, *Diaethylsulfonmethylaethylmethan* $\langle{}^{CH_3}_{C_2H_5}\rangle C(SO_2C_2H_5)_2$, F. 75°; **Tetronal**, *Propiondiaethylsulfon* $(C_2H_5)_2C(SO_2C_2H_5)_2$, F. 85°; **Propiondimethylsulfon** $(C_2H_5)_2C(SO_2CH_3)_2$, F. 132—133°, und andere »*Sulfonale*« werden entsprechend wie das Sulfonal bereitet und wirken ähnlich, während **Acetondimethylsulfon** $(CH_3)_2C(SO_2CH_3)_2$, welches keine Aethylgruppe enthält, nicht mehr wie Sulfonal wirkt.

C. **Oxysulfonsäuren der Ketone.** Die Alkalisalze der Oxysulfonsäuren der Ketone liegen in den additionellen Verbindungen der Ketone mit Alkalidisulfiten vor, vgl. z. B. acetonoxysulfonsaures Natrium $(CH_3)_2C\langle{}^{SO_3Na}_{OH}$ S. 243.

5. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketone.

A. **Nitroverbindungen:** Pseudonitrole (S. 179) und Mesodinitroparaffine (S. 180) sind früher im Anschluss an die Mononitroparaffine abgehandelt worden.

C. **Hydroxylamin** und Ketone.

Ketoxime (V. Meyer): Die Ketoxime bilden sich im allgemeinen etwas schwieriger als die Aldoxime. Es ist meist vortheilhaft, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung zur Anwendung zu bringen (B. **22**, 605; A. **241**, 187). Die Ketoxime entstehen auch durch Reduction von Pseudonitrolen mit freiem Hydroxylamin oder Kaliumsulfhydrat (B. **28**, 1367; **29**, 87, 98). In ihren Eigenschaften sind sie den Aldoximen sehr ähnlich. Sie werden wie diese durch Säuren in ihre Generatoren gespalten und durch Natriumamalgam und Essigsäure in *primäre Amine* (S. 184) übergeführt. Von den Aldoximen unterscheiden sie sich charakteristisch durch ihr Verhalten gegen Säurechloride oder Essigsäureanhydrid, indem sie theils Säureester geben, theils durch diese Reagentien, sowie auch durch HCl oder SO_4H_2 in Eisessig in Säureamide umgewandelt werden (sog. Beckmann'sche Umlagerung, B. **20**, 506, 2580; vgl. auch B. **24**, 4018; A. **312**, 174 Anm.):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NOH \longrightarrow CH_3CO.NHCH_2CH_2CH_3$$

Methylpropylketoxim — Acetpropylamid.

Durch Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Ketoxime entstehen *Pseudonitrole* (S. 179). Die Ketoxime verbinden sich mit Blausäure zu den Nitrilen von α-Amidoxylcarbonsäuren (B. **29**, 62).

Acetoxim $(CH_3)_2C{:}NOH$, F. 59—60°, Kp. 135°, riecht nach Chloral und ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Körper (B. **20**, 1505).

Durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetoxim entsteht der Unterchlorigsäure-ester $(CH_3)_2C{:}N.OCl$, eine angenehm riechende Flüssigkeit, die gegen 134° kocht, rasch erhitzt aber explodirt (B. **20**, 1505).

Der Hydroxylwasserstoff des Acetoxims kann bei der Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden durch Säureradicale ersetzt werden (B. **24**, 3537).

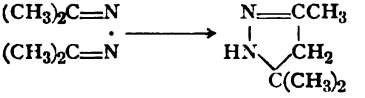
Methylaethylketoxim, Kp. 152°. **Methyl-n-propylketoxim**, Kp. 168° (C. 1898 II, 473). **Methyl-isopropylketoxim**, Kp. 157°. **Methyl-n-butylketoxim**, Kp. 185°. **Methyltertiärbutylketoxim**, F. 74°. **n-Butyronoxim**, Kp. 193°. **Isobutyronoxim**, F. 6—8°, Kp. 181—185°. **Methylnonylketoxim**, F. 42°. **Caprylonoxim**, F. 20°. **Nonylonoxim**, F. 12°. **Lauronoxim** $(C_{11}H_{23})_2C{:}NOH$, F. 39°. **Myristonoxim** $(C_{13}H_{27})C{:}N.OH$, F. 51°. **Palmitonoxim** $(C_{15}H_{31})_2C{:}N.OH$, F. 59°. **Stearonoxim** $(C_{17}H_{35})_2C{:}N.OH$, F. 62°.

Behandelt man mit Natriummethylatlösung versetzte Ketoximlösungen mit Jodalkylen, so entstehen einerseits die alkylirten Oxime, z. B. $(CH_3)_2C{=}NOCH_3$, die bei der Destillation übergehen, andererseits alkylirte Isoketoxime, die mit NaJ verbunden im Rückstand bleiben: $(CH_3)_2C\underset{\diagdown O \diagup}{—}N.CH_3.NaJ$, aus diesen Doppelverbindungen gelang es nicht die Alkylisoketoxime abzuscheiden.

Acetonoximethylaether $(CH_3)_2C{=}NOCH_3$, Kp. 72°. **Methylisoacetoximnatriumjodid** $(CH_3)_2C(\diagup O\diagdown)N.CH_3.NaJ$, F. 206° u. Zers. u. a. m. s. C. 1901 II, 184.

D. **Ketazine** (Curtius und Thun).

Bei der Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Ketone entstehen die unbeständigen secundären unsymmetrischen Hydrazine, die schon in der Kälte in die gegen Alkalien sehr beständigen Ketazine übergehen (B. **25**, R. 80); Dimethylketazin wandelt sich in Berührung mit Maleïnsäure und anderen Säuren in das isomere Trimethylpyrazolin um (B. **27**, 770; C. 1901 II, 1121):



Ebenso verhalten sich die homologen Methylalkylketazine, während Diaethylketazin dieser Umlagerung nicht fähig ist (C. 1898 II, 1249).

Bisdimethylazimethylen, *Dimethylketazin* $[(CH_3)_2C{:}N{-}]_2$, Kp. 131°; **Bismethylaethylazimethylen**, Kp. 170°; **Bismethylpropylazimethylen**, Kp. 197°; **Bismethylhexylazimethylen**, Kp. 290°; **Bisdiaethylazimethylen**, Kp. 193°.

E. **Ketonphenylhydrazone** (E. Fischer, B. **16**, 661; **17**, 576; **20**, 513; **21**, 984). Die Phenylhydrazone der Ketone entstehen bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketone. Man versetzt so lange das Phenylhydrazin mit dem Keton, bis eine Probe des Gemisches alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt. Sie verhalten sich ähnlich wie die Aldehydphenylhydrazone (S. 236).

Acetonphenylhydrazon $(CH_3)_2C{:}N_2HC_6H_5$, F. 16°, $Kp._{91}$ 165°.

Methyl-n-propylketonphenylhydrazon $Kp._{100}$ 206°.

Ketosemicarbazone entstehen durch Umsetzung von Ketonen mit Semicarbazid $NH_2CO.NH.NH_2$ (s. d.) bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sind ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit und daher zum Nachweis der Ketone besonders geeignet. **Acetonsemicarbazon** $(CH_3)_2C{=}NNHCONH_2$, F. 187°. **Aethylmethylketonsemicarbazon**, F. 135°. **Diaethylketonsemicarbazon**, F. 139° u. a. m. s. B. **34**, 2123.

8 B. Olefin- und Diolefinketone.

Derartige Verbindungen sind durch Condensation von Aceton unmittelbar erhalten worden: Mesityloxyd und Phoron (S. 244), sowie aus 1,3-Ketonalkoholen, den Condensationsproducten von Aldehyden und Ketonen, bei deren Bildung das Aldehydsauerstoffatom reagirt, durch Abspaltung von Wasser. Ferner entstehen Olefinketone aus Alkylacetessigestern mit ungesättigten Alkoholradicalen.

Aethylidenaceton $CH_3CH{=}CH.COCH_3$, Kp. 122°, riecht ähnlich stechend wie Crotonaldehyd und entsteht aus *Hydracetylaceton* (s. S. 244) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (B. **25**, 3166). **Isobutylidenaceton** $(CH_3)_2CH.CH{:}CH.CO.CH_3$, $Kp._{16}$ 51° (C. 1900 I, 403). **Heptachloraethylidenaceton** $CHCl_2CCl{=}CCl.CO.CCl_3$, Kp_{14} 184°, wurde aus *Trichloracetyltetrachlorcrotonsäure* durch Erhitzen mit Wasser erhalten (B. **25**, 2695).

Mesityloxyd $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_3$, Kp. 130°, eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit, und **Phoron** $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH{=}C(CH_3)_2$, F. 28°, Kp. 196°, entstehen nebeneinander beim Behandeln von Aceton mit wasserentziehenden Mitteln, wie $ZnCl_2$, SO_4H_2 und HCl. Am besten wendet

man HCl an, mit dem man Aceton unter guter Kühlung sättigt. Die zunächst entstandenen Salzsäureadditionsproducte $(CH_3)_2CCl.CH_2.COCH_3$ und $(CH_3)_2CCl.CH_2.CO.CH_2.CCl(CH_3)_2$ werden durch Alkalilauge zersetzt und Mesityloxyd und Phoron durch Destillation getrennt. Condensirt man Aceton mit Kalk oder Natriumaethylat, so entsteht neben dem Mesityloxyd ein mit dem Phoron isomeres cyclisches Keton, das **Isophoron** (Bd. II). Ferner ist mit diesen beiden Phoronen das **Campherphoron** (Bd. II) isomer. Mit Ammoniak verbindet sich das Mesityloxyd zu Diacetonamin (S. 253), mit Hydrazin zu Trimethylpyrazolin (Bd. II.) Mesityloxyd entsteht auch durch Erhitzen von *Diacetonalkohol* (s. d.) und *Diacetonamin* (S. 253) für sich, ferner neben Aceton durch Erhitzen von Phoron mit verdünnter Schwefelsäure, durch die es schliesslich ebenfalls unter Wasseraufnahme in zwei Molecüle Aceton gespalten wird (A. **180**, 1), sowie durch Einwirkung von Isobutylen auf Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von wenig $ZnCl_2$ (B. **27**, R. 942). Das Mesityloxyd addirt zwei, das Phoron vier Atome Brom.

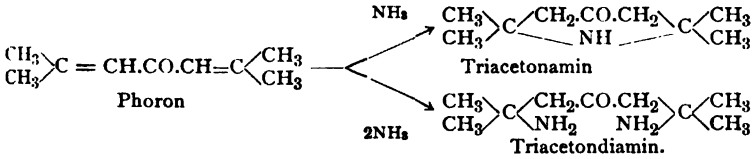
Geschichte. Das Mesityloxyd wurde 1838 von Kane entdeckt, der es neben Mesitylen durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Aceton erhielt. Kane betrachtete das Aceton damals als Alkohol und nannte es *Mesitalkohol*. In dem Mesityloxyd und Mesitylen (s. d.) glaubte er Verbindungen gefunden zu haben, die sich zu dem Mesitylalkohol oder Aceton verhalten, wie Aethylaether oder Aethyloxyd und Aethylen zu Aethylalkohol. Kekulé entwickelte die später von Claisen begründete Formel $(CH_3)_2C=CH.CO.CH_3$ für das Mesityloxyd. Das Phoron wurde von Baeyer entdeckt und die Formel $(CH_3)_2C=CH.CO.CH=C(CH_3)_2$ von Claisen aufgestellt (A. **180**, 1).

Mercaptan auf **Mesityloxyd** und **Phoron**: Durch Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf eine Lösung von Mesityloxyd in Mercaptan findet nicht nur Mercaptolbildung (S. 243) statt, sondern es addirt sich auch Mercaptan an die doppelte Kohlenstoffbindung des Mesityloxyds und es entsteht: **Trithioaethyl-2-methylpentan** $(CH_3)_2C(SCH_2CH_3).CH_2.C(SC_2H_5)_2.CH_3$, ein Oel das durch Oxydation in das entsprechende, bei 100° schmelzende Trisulfon übergeht. Aus Phoron entsteht das **Phoronmercaptol** $(CH_3)_2C:CH.C(SC_2H_5)_2.CH:C(CH_3)_2$, ein Oel, das durch Oxydation in das **Phorondisulfon**, F. 101° verwandelt wird (B. **34**, 1395).

Ammoniak auf **Mesityloxyd** und **Phoron**: Durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesityloxyd und Phoron entstehen unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindungen und Anlagerung von Ammoniak drei Basen: *Diacetonamin*, *Triacetonamin* und *Triacetondiamin*, dieselben Verbindungen, die man durch Einwirkung von Ammoniak auf Aceton (Heintz A. **174**, 133; **198**, 42; **203**, 336) erhält. In letzterem Falle kann man entweder annehmen, dass das Aceton durch Ammoniak wie durch Alkalien und Erdalkalien zunächst zu Mesityloxyd und Phoron condensirt wird, dann durch Anlagerung von Ammoniak an Mesityloxyd Diacetonamin, durch Anlagerung an Phoron Triacetonamin und Triacetondiamin entsteht, oder dass sich vorübergehend Acetonammoniak $(CH_3)_2C<^{OH}_{NH_2}$ bildet, das sich mit Aceton zu Diacetonamin, Triacetonamin und Triacetondiamin condensirt.

Mit Acetaldehyd geht Diacetonamin in Vinyldiacetonamin (B. **17**, 1788), mit Cyanessigester in ein δ-Lactam (B. **26**, R. 450) über.

$$\underset{\text{Mesityloxyd}}{(CH_3)_2C=CH.CO.CH_3} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{Diacetonamin}}{(CH_3)_2C<^{CH_2.CO.CH_3}_{NH_2}}$$



Diacetonamin bildet eine farblose, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die beim Destilliren in Mesityloxyd und NH_3 gespalten wird (B. **7**, 1387). Es reagirt stark alkalisch und stellt eine Amidbase dar, die mit 1 Aeq. der Säuren krystallinische Salze liefert. Durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf das HCl-Salz entsteht Diacetonalkohol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO.CH_3$ (s. d.), als dessen Abkömmling man das Diacetonamin auffassen kann; er geht durch Abspaltung von Wasser in Mesityloxyd über. Harnstoffderivate des Diacetonamins s. B. **27**, 377. Diacetonaminoxim, F. 55°, Kp.$_{12}$ 121° (B. **34**, 300, 792).

Durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung entstehen aus Diacetonamin Amidoisobuttersäure $(CH_3)_2C(NH_2).CO_2H$ (Propalanin) und Amidoisovaleriansäure $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.CO_2H$.

Das **Triacetonamin** krystallisirt wasserfrei in Nadeln, die bei 39,6° schmelzen; mit 1 Mol. Wasser bildet es grosse quadratische Tafeln, die bei 58° schmelzen. Es entsteht auch aus Phoron und Ammoniak und ist eine Imidbase (S. 190), die schwach alkalisch reagirt; bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht die Nitrosaminverbindung $C_9H_{16}ON.NO$, die bei 73° schmilzt und mit Natronlauge gekocht Phoron liefert. Durch Salzsäure wird aus der Nitrosoverbindung wieder Triacetonamin regenerirt, das mit Brom behandelt in N-**Bromtriacetonamin** $C_9H_{16}ONBr$, F. 44°, übergeht (B. **31**, 668; vgl. auch Bd. II).

Aus dem Triacetonamin entsteht durch Aufnahme von 2H, indem die CO-Gruppe in CH.OH verwandelt wird, ein Alkamin $C_9H_{19}NO$, das als Hydroxytetramethyl-piperidin aufzufassen ist. Letzteres bildet durch Entziehung von Wasser die Base $C_9H_{17}N$, Triacetonin, Kp. 146°, welche dem Tropidin $C_8H_{13}N$ nahe steht (B. **16**, 2236; **17**, 1788).

Behandelt man Phoron mit primären Aminen, so bilden sich n-**Methyltriacetonamin** u. a. (B. **28**, R. 160).

Triacetondiamin $(CH_3)_2C<\begin{matrix}CH_2-CO-CH_2\\NH_2\qquad\quad NH_2\end{matrix}>C(CH_3)_2$ (A. **208**, 336).

Hydroxylamin und **Mesityloxyd** oder **Phoron.** Je nach den Versuchsbedingungen addirt sich Hydroxylamin an Mesityloxyd und gibt *Diacetonhydroxylamin* oder es findet Oximbildung statt, während Phoron mit Hydroxylamin ausschliesslich Additionsproducte bildet und zwar die dem Triacetonamin und Triacetondiamin entsprechenden Verbindungen *Triacetonhydroxylamin* und *Triacetondihydroxylamin.*

Mesityloxydoxim $(CH_3)_2C{=}CH.C(N.OH).CH_3$ ist in zwei Modificationen bekannt: Das ölförmige α-Mesityloxydoxim, Kp.$_9$ 83°, entsteht aus Mesityloxyd und freiem Hydroxylamin. Es geht beim Erhitzen seines Chlorhydrates oder durch mehrfach wiederholte Destillation unter vermindertem Druck in das β-Mesityloxydoxim, F. 49°, Kp.$_9$ 92°, über, das sich auch durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Mesityloxydoxim bildet und mit Alkalien gekocht wieder in das β-Oxim umgewandelt wird.

Mesitylnitrimin $(CH_3)_2C=CHC\begin{matrix}CH_3\\N.NO_2\end{matrix}$, schmilzt bei 155° unter stürmischer Zersetzung. Man erhält es aus beiden Mesityloximen mit Amylnitrit in Eisessig (B. **32**, 1336). Durch Reduction geht es in **Trimethyldihydropyrazol** (Bd. II) über, durch Erhitzen mit Wasser in eine isomere Verbindung, das Oxim des **Ketotrimethyldihydroisoxazols** (Bd. II), durch Oxydation mit Salpetersäure wird es in **Nitritmesityldioximperoxyd** umgewandelt. Letztere Verbindung gibt mit Anilin in Eisessig **Anilnitroaceton** und dieser Körper mit SO_4H_2: Nitroaceton (A. **319**, 230), einen Abkömmling des Oxyaceton (s. d.).

$$(CH_3)_2C.CH_2.C(=N.O.O.N)-CH(-ONO) \longrightarrow CH_3.C(=N.C_6H_5)-CH_2.NO_2 \longrightarrow CH_3CO.CH_2NO_2$$

Mesityloxydsemicarbazon $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_3\\N\_NH.CO.NH_2\end{matrix}$, F. 162° (B. **32**, 1338).

Diacetonhydroxylamin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_3\\NH.OH\end{matrix}$, F. 52°, Kp_{-10} 95° bildet sich neben α-Mesityloxydoxim bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Mesityloxyd und gibt mit Chromsäure oxydirt:

β-Nitrosoisopropylaceton $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_3\\NO\end{matrix}$. Weisse Prismen, die bei 75° zu einer blauen Flüssigkeit schmelzen.

Triacetonhydroxylamin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_2\\N(OH)\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, F. 50°, entsteht aus Phoron und Hydroxylaminchlorhydrat und gibt mit Hydroxylamin behandelt das bei 126° schmelzende Oxim.

Triacetondihydroxylamin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_2\\NHOH\ HONH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, F. 135° (20 mm), entsteht aus Phoron und der dimolecularen Menge freien Hydroxylamins und gibt mit Alkali gekocht:

Triacetondihydroxylaminanhydrid $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_2\\NH\text{—}O\text{—}NH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$

oder $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_C(=O)\_CH_2\\NH\_O\_NH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, F. 101°, das bei der Reduction mit Zink und Salzsäure ebenso wie das Triacetondihydroxylamin selbst Triacetondiamin (s. o.) gibt.

Dinitrosodiisopropylaceton $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2\_CO\_CH_2\\NO\qquad NO\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ schmilzt bei 132° zu einer tiefblauen Flüssigkeit und wird durch Einwirkung von Chromsäure auf Triacetondihydroxylamin erhalten (B. **31**, 1379).

Obgleich nach dem diesem Werk zu Grunde gelegten System Diacetonamin und Diacetonhydroxylamin als Abkömmlinge des Diacetonalkohols bei den Ketolen, Triacetonamin, Triacetondiamin, Triacetonhydroxylamin und Triacetondihydroxylamin als Abkömmlinge des noch nicht dargestellten Triacetondialkohols bei den Ketodiolen abzuhandeln wären, sind sie ihrer genetischen Beziehungen zu Mesityloxyd und Phoron wegen hinter diese olefinischen Ketone gestellt worden.

Allylaceton $CH_3CH{:}CH.CH_2.CO.CH_3$ aus Allylacetessigester erhalten, ist isomer mit Mesityloxyd (C. 1898 II, 663; B. **33**, 1472).

Methylheptenon $(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2COCH_3$, Kp. 173°, findet sich in einer Reihe aetherischer Oele, die Citral, Linalool und Geraniol enthalten

und entsteht durch Destillation von Cineolsäureanhydrid (Bd. II). Synthetisch wurde dieses Methylheptenon aus dem Einwirkungsproduct von Acetylacetonnatrium auf Amylendibromid $(CH_3)_2CBr.CH_2.CH_2Br$ durch Behandlung mit Natronlauge (B. **29**, R. 590) oder aus Dimethylallylacetessigester, dem Einwirkungsproduct von Acetessigester auf das Amylendibromid mit Natriumaethylatlösung erhalten (B. **34**, 594). Es ist eine durchdringend nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die bei der Oxydation mit MnO_4K in Aceton und Laevulinsäure zerfällt und mit Chlorzink behandelt in m-Dihydroxylol übergeht (A. **258**, 323; B. **28**, 2115, 2126). **Isoamylidenaceton** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH=CHCOCH_3$, Kp. 180° (B. **27**, R, 121; C. 1897 I, 365).

Sorbinsäureaethylketon $CH_3.CH:CH.CH:CH.CO.C_2H_5$, Kp.$_{26}$ 93°, aus Sorbinsäurechlorid und Zinkaethyl (B. **34**, 2222).

Diallylaceton $CH_2=CH.CH_2.CH_2COCH_2.CH_2.CH=CH_2$, Kp.$_{70\ mm}$ 116°, entsteht aus Diallyl-acetondicarbonsäureester (vgl. Oxetone).

Zu den Diolefinketonen gehört auch das **Pseudoionon**, das in Band II bei den olefinischen Terpenen abgehandelt wird.

3 C. Acetylenketone erhält man durch Einwirkung von Säurechloriden auf die Natriumverbindungen von Alkylacetylenen. **Acetyloenanthyliden** $CH_3[CH_2]_4C{\equiv}C.CO.CH_3$, Kp.$_{18}$ 93°, aus Oenanthylidennatrium mit Acetylchlorid, riecht stechend und geht mit verdünnter SO_4H_2 in Acetylcaproylmethan $CH_3[CH_2]_4CO.CH_2COCH_3$ über (C. 1900 II, 1231, 1262).

4. Einbasische Carbonsäuren, Monocarbonsäuren.

Die Carbonsäuren sind durch die Carboxyl genannte Atomgruppe $-CO.OH$ gekennzeichnet, in welcher der Wasserstoff durch Metalle und Alkoholradicale unter Bildung von Salzen und Estern ersetzt werden kann. Sie können mit den Sulfosäuren (S. 171) verglichen werden.

Nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Carboxyle, durch welche die Basicität der Carbonsäuren bedingt wird, unterscheidet man ein-, zwei-, dreibasische Säuren u. s. w. oder Mono-, Di- und Tri- u. s. w. Carbonsäuren:

$CH_3.CO_2H$	$CH_2(CO_2H)_2$	$C_3H_5(CO_2H)_3$
Essigsäure	Malonsäure	Tricarballylsäure
einbasisch	zweibasisch	dreibasisch

Die einbasischen gesättigten Säuren können als Verbindungen der Carboxylgruppe mit den Alkylradicalen aufgefasst werden und werden gewöhnlich als Fettsäuren bezeichnet; sie entsprechen den gesättigten primären Alkoholen und den Aldehyden. Durch Austritt von 2 oder 4 Atomen Wasserstoff leiten sich von ihnen die ungesättigten Säuren der Acrylsäure- und Propiolsäure-reihe ab, welche den ungesättigten primären Alkoholen und Aldehyden entsprechen.

Man unterscheidet:

A. Paraffinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n}O_2$, Ameisensäure- oder Essigsäurereihe,

B. Olefinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-2}O_2$, Oelsäure- oder Acrylsäurereihe,

C. Acetylenmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$, Propiolsäurereihe,

D. Diolefincarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_2$.

Nomenclatur. Die Namen sämtlicher Carbonsäuren endigen auf »säure«: Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. Die »Genfer Nomenclatur (S. 52) leitet die Namen der Carbonsäuren, wie die der Alkohole (S. 123), Aldehyde (S. 216) und Ketone (S. 241), von den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ab, also Ameisensäure = [*Methansäure*], Essigsäure = [*Aethansäure*] u. s. w.

Als *Radical* der Säure bezeichnet man den mit der Hydroxylgruppe verbundenen Rest:

CH_3CO-	$CH_3.CH_2CO-$	$CH_3CH_2CH_2CO-$
Acetyl	Propionyl	Butyryl.

Die Namen der in den Säureradicalen mit Sauerstoff verbundenen dreiwerthigen Kohlenwasserstoffreste bezeichnet man durch Einschiebung der Silbe »en« in den Namen des entsprechenden Alkoholradicals:

$CH_3.C\equiv$	$CH_3CH_2.C\equiv$	$CH_3CH_2CH_2.C\equiv$
Aethenyl	Propenyl	n-Butenyl.

Die Gruppe $CH\equiv$ nennt man indessen nicht nur Methenylgruppe, sondern auch Methingruppe.

Uebersicht über die Abkömmlinge der Monocarbonsäuren.

Durch Veränderung der Carboxylgruppe leiten sich zahlreiche Körperklassen von einer Säure ab, von denen bei den Fettsäuren nur die Salze in unmittelbarem Anschluss an jede Säure abgehandelt werden. Die anderen Körperklassen werden nach den Fettsäuren für sich besprochen, es sind: die beim Ersatz des Wasserstoffs der Carboxylgruppe durch Alkoholradicale entstehenden 1. Ester (S. 292). Die Verbindungen der Säureradicale mit Halogenen, besonders mit Chlor: 2. die Chloride (*Bromide* und *Jodide*) der Säuren (S. 297). Die Verbindungen der Säureradicale mit O: 3. die Säureanhydride (S. 299); mit O_2: 4. die Säurehyperoxyde (S. 301); mit SH: 5. die Thiosäuren (S. 301); mit NH_2: 6. die Säureamide (S. 302) und 7. die Säurenitrile (S. 306). Von der Essigsäure leiten sich daher ab:

1. $CH_3CO_2C_2H_5$	2. CH_3COCl	3. $(CH_3CO)_2O$	4. $(CH_3CO)_2O_2$
Essigsäureaethylester	Acetylchlorid	Essigsäureanhydrid	Acetylhyperoxyd
5. CH_3COSH	6. CH_3CONH_2	7. $CH_3C{=}N$	
Thiacetsäure	Acetamid	Acetonitril,	

Neben die Halogenide, Säureamide und Nitrile stellen sich: 8. Säurehydrazide (S. 306), 9. Amidchloride (S. 309), 10. Imidchloride (S. 309), 11. Imidoaether (S. 310), 12. Thioamide (S. 310), 13. Amidine (S. 310), 14. Hydroxamsäuren (S. 311), 15. Nitrolsäuren (S. 311), 16. Amidoxime (S. 311).

8. $CH_3CO.NH.NH_2$ Acetylhydrazin

9. $CH_3CCl_2NH_2$ Acetamidchlorid unbeständig

10. $CH_3CCl{:}NH$ Acetimidchlorid unbeständig

11. $CH_3C(OC_2H_5)(NH)$ Acetimidoaethylaether

12. $CH_3C(NH_2)(S)$ Thioacetamid

13. $CH_3C(NH_2)(NH)$ Acetamidin

14. $CH_3C(OH)(NOH)$ Acethydroxamsäure

15. $CH_3C(NO_2)(NOH)$ Aethylnitrolsäure (S. 179)

16. $CH_3C(NH_2)(N.OH)$ Acetamidoxim.

Vor allem aber erwiesen sich die aromatischen Carbonsäuren an ihrer Spitze die Benzoësäure $C_6H_5CO_2H$ (Bd. II) als besonders geeignet zur Gewinnung von Körperklassen, die durch Veränderung der Carboxylgruppe entstehen. Von den oben zusammengestellten Körperklassen fehlen bei der Benzoësäure als Vertreter der aromatischen Monocarbonsäuren nur »*Nitrolsäure*« und »*Imidohydrin*«, dagegen leitet sich von ihr ein *Säureazid*, *Säurehydrazidchlorid*, *Imidothioaether*, eine *Dioxytetrazotsäure*, ein *Amidrazon* oder *Hydrazidin*, *Formazyl*, *Hydroximsäurechlorid* (vgl. auch Formylchloridoxim S 268) und ein *Hydroxamoxim* oder *Oxyamidoxim* ab.

$R'.CON_3$ Azid

$R'.C(N.NH_2)(Cl)$ Hydrazidchlorid

$R'C(S{-}C_2H_5)(NH)$ Imidothioaether

$R'.C(N{=}NOH)(N.NO)$ Dioxytetrazotsäure

$R'.C(NH.NH_2)(NH)$ Amidrazon, Hydrazidin

$R'.C(N{=}NC_6H_5)(N.NHC_6H_5)$ Formazyl

$R'C(Cl)(N.OH)$ Hydroximsäurechlorid

$R'C(NHOH)(NOH)$ Hydroxamoxim.

Ferner leiten sich von einer Carbonsäure durch Ersatz der Wasserstoffatome des mit der Carboxylgruppe verbundenen Radicals durch substituirende Atome oder Gruppen zahlreiche Verbindungen ab, von denen nur die Halogensubstitutionsproducte im Anschluss an die oben aufgezählten Umwandlungsproducte der Fettsäuren abgehandelt werden.

Aus allen diesen Abkömmlingen lassen sich durch einfache Reactionen die Fettsäuren selbst wiedergewinnen.

In der Einleitung zu den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen der Methankohlenwasserstoffe wurde bereits angedeutet, dass man Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren als Anhydride nicht existenzfähiger zweisäuriger bezw. dreisäuriger Alkohole auffassen kann, bei denen die Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen würden (S. 119). Bei den Aldehyden und den Ketonen war an diese Auseinandersetzung zu erinnern, denn es waren z. B. in den Acetalen (S. 228) und den Orthoketonalkylaethern

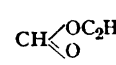
(S. 248) Aether dieser in freiem Zustand gewöhnlich nicht existenzfähigen Glycole oder Orthoaldehyde und Orthoketone und im Chloralhydrat ein solches Glycol selbst zu beschreiben. Auch die den Carbonsäuren entsprechenden dreisäurigen Alkohole sind nicht existenzfähig, aber Aether derselben sind ebenfalls bekannt. Man hat für die hypothetischen dreisäurigen Alkohole, als deren Anhydride die Carbonsäuren zu betrachten sind, einen besonderen Namen eingeführt: man nennt sie den Carbonsäuren entsprechend Orthosäuren, sich damit an die Bezeichnung der dreibasischen Phosphorsäure als *Orthophosphorsäure* $PO(OH)_3$ anlehnend (A. 189. 114; J (1859), 152; B. 2, 115), und diese Bezeichnungsweise ist auf die Orthoaldehyde und Orthoketone übertragen worden.

Man spricht also von der »*hypothetischen Orthoameisensäure*« und von den »*Orthoameisensäureestern*«, den Estern der dreibasischen »Ameisensäure«, von der *Ameisensäure* — die man im Hinblick auf das Verhältniss der Orthophosphorsäure zur *Metaphosphorsäure* PO(OOH) als *Metaameisensäure* bezeichnen könnte — und den *Ameisensäureestern:*

Orthoameisensäure

Orthoameisensäureaethylester

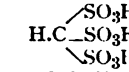
Ameisensäure


Ameisensäureaethylester.

Der Orthoameisensäure entsprechen als Chlorid, Bromid und Jodid das *Chloroform*, das *Bromoform* und das *Jodoform*, ferner das *Nitroform*, die *Formyltrisulfosäure* u. a. Körper mehr:

Chloroform

Nitroform


Formyltrisulfosäure.

Bei der Ameisensäure beanspruchen die *Orthosäurederivate* eine besondere Bedeutung, sie werden im Anschluss an die Abkömmlinge der gewöhnlichen Ameisensäure abgehandelt.

Aber auch bei der Essigsäure begegnen wir Verbindungen, die sich von der Orthoessigsäure $CH_3C(OH)_3$ ableiten:

$CH_3.C(OC_2H_5)_3$	$CH_3.CCl_3$	$CH_3.C(NO_2)_3$	$CH_3.C(NC_5H_{10})_3$
Orthoessigsäureaethylester	Methylchloroform	Methylnitroform	Orthoessigsäurepiperidid.

A. Einbasische gesättigte Säuren, Paraffinmonocarbonsäuren

$C_nH_{2n+1}.CO_2H$.

Das erste Glied der Reihe ist die Ameisensäure H.COOH; das mit dem Hydroxyl verbundene Radical HCO nennt man

Formyl. Diese Säure unterscheidet sich von den sämmtlichen homologen und den ungesättigten Monocarbonsäuren dadurch, dass sie nicht nur den Charakter einer einbasischen Carbonsäure, sondern auch den eines Aldehydes zeigt. Man könnte sie als *Oxyformaldehyd* $HO.C\langle^{O}_{H}$ bezeichnen, wenn man den Aldehydcharakter im Namen zum Ausdruck bringen wollte. Im chemischen Verhalten steht sie der *Glyoxylsäure* $CHO.CO_2H$ (s. d.) näher als der Essigsäure. Vor der Essigsäure und ihren Homologen soll daher die Ameisensäure mit ihren Abkömmlingen betrachtet werden.

Die Ameisensäure und ihre Abkömmlinge.

Nicht nur der aldehydische Charakter zeichnet die Ameisensäure vor der Essigsäure und ihren Homologen aus, sondern auch das Fehlen eines dem Acetylchlorid (s. d.) und Essigsäureanhydrid (s. d.) entsprechenden Chlorides und Anhydrides; nur gemischte Anhydride, wie Formylacetyloxyd sind dargestellt worden. Dagegen entsteht aus der Ameisensäure durch Wasserentziehung das *Kohlenoxyd*, eine Umwandlung, wie sie keine der höheren Homologen zeigt. Das Nitril der Ameisensäure, die *Blausäure* oder *Cyanwasserstoffsäure*, zeigt abweichend von den indifferenten Nitrilen der Homologen den Charakter einer Säure. Die Ameisensäure ist eine 12mal stärkere Säure als die Essigsäure, wie die aus dem elektrischen Leitvermögen abgeleiteten Affinitätsconstanten zeigen (Ostwald).

Als Anhang schliessen wir der Ameisensäure das Kohlenoxyd CO und dessen stickstoffhaltige Abkömmlinge, die sog. Isonitrile oder Carbylamine $C{=}N{-}R'$, und die Knallsäure an.

Ameisensäure $HCO.OH$, *Acidum formicicum*, findet sich im freien Zustande in den Ameisen, in den Raupen des Processionsspinners: *Bombyx processionea*, den Brennesseln, Fichtennadeln und in verschiedenen thierischen Secreten (Schweiss), und kann durch Destillation dieser Substanzen mit Wasser gewonnen werden. Künstlich entsteht sie 1. durch Oxydation des ihr entsprechenden primären Methylalkohols und des Formaldehydes:

$$H.CH_2OH \xrightarrow{O} H.CHO \xrightarrow{O} H.CO_2H.$$

2. Durch Erhitzen von Cyanwasserstoff, dem Nitril der Ameisensäure mit Alkalien oder Säuren:

$$HCN + 2H_2O = HCO.OH + NH_3.$$

3. Aus Chloroform (Dumas) beim Kochen mit alkoh. Kalilauge:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

4. Aus Chloral (Liebig), 5. aus Propargylaldehyd (S. 238) und 6. aus Acetaldehyddisulfosäure (vgl. S. 233) mit Alkalilauge

$$CCl_3.CHO + NaOH = HCOONa + HCCl_3.$$

Bemerkenswerth ist 7. die directe Bildung von Salzen der Ameisensäure durch Einwirkung von CO auf conc. Kalilauge bei 100°, oder leichter auf Natronkalk bei 200—220° (Berthelot, A. **97**, 125; Geuther, A. **202**, 317; Merz und Tibriçá, B. **13**, 718):

$$CO + NaHO = HCO.ONa.$$

8. Aus Isocyaniden oder Carbylaminen durch Säuren (S. 272).

$$CN.C_2H_5 + 2H_2O = H.CO_2H + C_2H_5NH_2.$$

9. Aus Knallsäure mit concentrirter Salzsäure (s. Formylchloridoxim S. 268) neben Hydroxylamin:

$$C{=}N.OH + 2H_2O + HCl = HCO_2H + NH_2OH.HCl.$$

10a. Durch Reduction von Kohlensäure bei der Einwirkung von feuchtem Kohlendioxyd auf Kalium (Kolbe u. Schmitt, A. **119**, 251):

$$3CO_2 + 4K + H_2O = 2HCO.OK + CO_3K_2.$$

Aehnlich werden Ammoniumcarbonat und wässerige Lösungen primärer Carbonate von Natriumamalgam, ferner Zinkcarbonat von Kalilauge und Zinkstaub zu Formiaten reducirt.

10b. Kaliumhydrür verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur mit CO_2 ebenfalls zu HCO_2K. Ebenso bildet sich Kaliumformiat, wenn man CO und Wasserstoff gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet (Moissan, C. 1902 I, 568):

$$2CO + KH = H.CO_2K + C.$$

11. Gewöhnlich stellt man die Ameisensäure aus Oxalsäure dar, am besten durch Erhitzen mit Glycerin (Berthelot):

Erhitzt man Oxalsäure für sich, so zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure, oder Kohlenoxyd und Wasser, wobei die letztere Zersetzung vorwiegt:

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} \begin{matrix} \nearrow \; HCO_2H + CO_2. \\ \searrow \; CO + H_2O + CO_2. \end{matrix}$$

Erhitzt man dagegen die Oxalsäure ($C_2O_4H_2 + 2H_2O$) mit Glycerin auf 100—110° in einem Destillationsapparat, so entsteht aus dem Monooxalsäureester des Glycerins, der Monoxalinsäure, unter Kohlensäureentwicklung zunächst *Monoformin*, d. h. der *Monoameisensäureester des Glycerins:*

$$\begin{matrix} CH_2.OCO.CO_2H \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix} \quad = \begin{matrix} CH_2O.COH + CO_2 \\ CHOH \\ CH_2OH \end{matrix}$$

Bei weiterem Eintragen krystallisirter Oxalsäure spaltet sich letztere zunächst in wasserfreie Oxalsäure $C_2O_4H_2$ und Wasser, welches das Monoformin in Glycerin und überdestillirende Ameisensäure zerlegt:

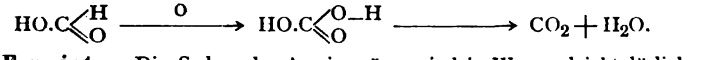
$$C_3H_5\begin{cases} O.CHO \\ (OH)_2 \end{cases} + H_2O = C_3H_5(OH)_3 + HO.CHO.$$

Man erhält so eine anfangs sehr verdünnte, später 56pctige Ameisensäure. Wendet man gleich anfangs entwässerte Oxalsäure an, so erhält man eine 95—98pctige Ameisensäure.

Um *wasserfreie Ameisensäure* darzustellen, zerlegt man das aus der verdünnten Säure mit Bleioxyd oder Bleicarbonat erhaltene Bleiformiat bei 100° durch Schwefelwasserstoff, oder entwässert hochprocentige Ameisensäure mit B_2O_3 (B. **14**, 1709).

Die wasserfreie Ameisensäure schmilzt bei +8,6° und kocht bei 100,6° (760 mm), D_{20} 1,22. Sie besitzt einen stechenden Geruch und erzeugt auf der Haut Blasen. Mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether und bildet mit Wasser ein Hydrat $4CH_2O_2 + 3H_2O$, das constant bei 107,1° (760 mm) kocht, unter Dissociation in Ameisensäure und Wasser.

Auf 160° erhitzt zerfällt die Ameisensäure in CO_2 und Wasserstoff. Die gleiche Zersetzung erleidet sie schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Einwirkung von pulverförmigem Rhodium, Iridium und Ruthenium, weniger leicht durch Platinschwamm. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure zerfällt die Ameisensäure in *Kohlenoxyd* und Wasser. Aus der Aldehydnatur der Ameisensäure erklären sich ihre reducirenden Eigenschaften, ihre Fähigkeit aus Silberlösungen Silber, aus Quecksilberoxyd Quecksilber abzuscheiden, während sie selbst zu *Kohlensäure* oxydirt wird:



Formiate. Die Salze der Ameisensäure sind in Wasser leicht löslich mit Ausnahme des in 36 Theilen kalten Wassers löslichen Bleisalzes $(HCO_2)_2Pb$, das in glänzenden Nadeln krystallisirt, und des Silbersalzes HCO_2Ag, das sich am Licht rasch schwärzt.

Zersetzungen der Formiate. 1. Die Alkalisalze gehen bei 250° unter Entwicklung von Wasserstoff in *Oxalate* über:

$$2HCO_2K = (CO_2K)_2 + H_2.$$

2. Durch Erhitzen von Kaliumformiat mit Kaliumhydroxyd entsteht Kaliumcarbonat und *reiner Wasserstoff* (s Anorg. Ch):

$$H.CO_2K + KOH = CO_3K_2 + H_2.$$

3. Das Ammoniumformiat geht beim Erhitzen auf 230° in *Formamid* über: $H.CO_2NH_4 \xrightarrow[230°]{-H_2O} H.CONH_2$.

4. Das Silbersalz und das Quecksilbersalz zersetzen sich beim Erwärmen in *Metall*, Kohlensäure und freie Ameisensäure:

$$2HCO_2Ag = 2Ag + CO_2 + H.CO_2H.$$

5. Das Calciumsalz liefert beim Erhitzen mit den Calciumsalzen der höheren Fettsäuren: *Aldehyde* (S. 214).

Die **Monochlorameisensäure** ClCO.OH wird als Chlorkohlensäure im Anschluss an die Kohlensäure abgehandelt werden.

Ester der Ameisensäure: Angenehm riechende Flüssigkeiten, entstehen 1. aus Ameisensäure, Alkohol und Salzsäure oder Schwefelsäure; 2. aus Natriumformiat und alkylschwefelsauren Salzen; 3. aus dem gemischten Ameisenessigsäureanhydrid oder Acetylformyloxyd $HCOOCOCH_3$ mit Alkoholen (C. 1900 II, 314); 4. aus Glycerin, Oxalsäure und Alkoholen.

Ameisensäuremethylester, Kp. 32,5°, F. —100° (B. **33**, 638). **Ameisensäureaethylester**, Kp. 54,5°. **n-Propylester**, Kp. 81°. **n-Butylester**, Kp. 107°. Höhere Ester s. A. **233**, 253; C. 1900 II, 314. **Allylester**, Kp. 82°. Der Ameisensäureaethylester wird zur Bereitung von künstlichem Rum und Arrak verwendet. Er dient zur Vereinigung der Formylgruppe mit organischen Radicalen: s. Formylaceton u. a. m.

Formamid $HCONH_2$, $Kp._{10}$ 90°, das *Amid der Ameisensäure* (vgl. Säureamide) wird 1. durch Erhitzen von Ammoniumformiat (s. o.) auf 230° (B. **12**, 973; **15**, 980), 2. aus Aethylformiat mit alkoholischem Ammoniak bei 100°, 3. durch Kochen von Ameisensäure mit Rhodanammonium (B. **16**, 2291) gewonnen. Es bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare dicke Flüssigkeit, die bei 192—195° C. unter theilweiser Zersetzung kocht. Bei raschem Erhitzen zerfällt es in CO und NH_3. Durch Phosphorsäureanhydrid entsteht aus ihm *Cyanwasserstoff*. Mit Chloral (S. 224) bildet es Chloralformamid $CCl_3CH(OH)NHCHO$, F. 115°, das als Schlafmittel dient.

Quecksilberoxyd löst sich in ihm unter Bildung von Quecksilberformamid $(CHO.NH)_2Hg$ auf zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit, die zu Einspritzungen unter die Haut Anwendung findet. Natriumformamid s. C. 1898 I, 927.

Aethylformamid $HCO.NH.C_2H_5$, Kp. 199°, entsteht aus Ameisensäureester und aus Chloral mit Aethylamin:

$$CCl_3.CHO + NH_2.C_2H_5 = HCO.NH.C_2H_5 + CCl_3H.$$

Allylformamid, $Kp._{15}$ 109°, (B. **28**, 1666).

Formylhydrazin $HCONHNH_2$, F. 54°, entsteht aus Ameisenester und Hydrazin, gibt mit Formamid erhitzt Triazol (B. **27**, R. 801).

Diformylhydrazin $HCONH.NH.COH$, F. 160°, wird aus überschüssigem Ameisenester und Hydrazin bei 130° erhalten (B. **28**, R. 242). Sein Bleisalz gibt mit Jodaethyl **Diformyldiaethylhydrazin** (B. **27**, 2278).

Cyanwasserstoff, *Blausäure*, *Formonitril* CNH, das *Nitril der Ameisensäure* (vgl. Säurenitrile), ist ein furchtbares Gift. Er findet sich in freiem Zustande in allen Theilen des japanischen Baumes *Pangium edule Reinw.* angehäuft (B. **23**, 3548). Der Cyanwasserstoff bildet sich: 1. Aus *Amygdalin* (s. d.), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid, das in geeigneten Bedingungen unter Wasseraufnahme in Cyanwasserstoff, *Traubenzucker* und *Bittermandelöl* oder *Benzaldehyd* zerfällt (Liebig und

Wöhler, A. 22, 1). Eine auf diese Weise erhaltene wässerige Lösung, die sehr wenig Blausäure enthält, ist als *aqua amygdalarum amararum* officinell; in ihr ist Blausäure der wirksame Bestandtheil.

2. Aus Formamid mit Phosphorsäureanhydrid. 3. Synthetisch aus einem Gemisch von Acetylen und Stickstoff beim Durchschlagen electrischer Funken (Berthelot) oder im electrischen Ofen (C. 1902, I, 525). 4. Aus Cyan und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen electrischen Entladung. 5. Aus Chloroform durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck. 6. Aus Formoxim (S. 236) beim Kochen mit Wasser.

1. $C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = CNH + C_6H_5CHO + 2C_6H_{12}O_6$
   Amygdalin — Benzaldehyd — Traubenzucker
2. $HCONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} CNH + H_2O$
3. $CH{\equiv}CH + N_2 = 2CNH$
4. $CN.CN + H_2 = 2CNH$
5. $HCCl_3 + 5NH_3 = CNNH_4 + 3NH_4Cl$
6. $H_2C{=}N.OH = CNH + H_2O.$

Der Cyanwasserstoff wird aus Metallcyaniden, besonders aus gelbem Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure dargestellt:

$$2Fe(CN)_6K_4 + 3SO_4H_2 = Fe_2(CN)_6K_2 + 3SO_4K_2 + 6CNH.$$

Der so erhaltenen wässerigen Blausäure wird durch Destillation über Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd das Wasser entzogen.

Geschichte. Der Cyanwasserstoff wurde 1782 von Scheele entdeckt. Wasserfrei erhielt ihn Gay-Lussac 1811 im Verlaufe seiner berühmten Untersuchungen über das Radical Cyan. Er erkannte in der Cyanwasserstoff- oder Blausäure die Wasserstoffverbindung eines aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehenden Radicales, für welches er den Namen Cyanogène (κύανος blau, γεννάω hervorbringen) vorschlug.

Eigenschaften. Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine bewegliche Flüssigkeit, D_{18} 0,697, die bei -15^0 krystallinisch erstarrt und bei $+26{,}5^0$ kocht. Er besitzt einen eigenthümlichen, kratzenden, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, und ist äusserst giftig. Er ist eine schwache Säure und färbt blauen Lackmus schwach röthlich. Seine Alkalisalze werden durch Kohlensäure zerlegt. Aehnlich den Halogenwasserstoffen reagirt er mit Metalloxyden unter Bildung von Metallcyaniden. Aus der Lösung von Silbernitrat fällt er Silbercyanid CNAg als weissen käsigen Niederschlag (s. Anorgan. Ch.).

Umwandlungen. 1. Die wässerige Blausäure zersetzt sich sehr leicht beim Stehen unter Bildung von Ammoniumformiat

und braunen Körpern; bei Gegenwart einer geringen Menge starker Säuren ist sie beständiger. Mit Mineralsäuren erwärmt, zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Ameisensäure und Ammoniak:

$$CNH + 2H_2O = HCO.OH + NH_3.$$

2. Trockener Cyanwasserstoff vermag sich direct mit den gasförmigen Halogenwasserstoffen zu vereinigen (S. 268) zu krystallinischen Verbindungen; mit Salzsäure wahrscheinlich zu *Formimidchlorid* $(H.CCl{=}NH)_2HCl$ (B. **16**, 352). Cyanwasserstoff verbindet sich auch additionell mit einigen Metallchloriden wie Fe_2Cl_6, $SbCl_5$.

3. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) wird Cyanwasserstoff in Methylamin verwandelt (S. 184).

4. Cyanwasserstoff verbindet sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoff-Sauerstoffbindung mit *Aldehyden* und *Ketonen* zu Cyanhydrinen, den *Nitrilen* von *α-Oxysäuren*, die auf diesem Weg kernsynthetisch erhalten werden können.

Von besonderer Bedeutung ist diese wichtige Synthese für den Aufbau der Aldosen (s. d.) geworden, zu denen der Traubenzucker gehört.

5. Blausäure oder Cyankalium lagert sich an manche $\alpha\beta$-ungesättigte Carbonsäuren an unter Bildung gesättigter Nitrilcarbonsäuren (A. **293**, 338).

Ueber die Verwendung der Blausäure zur Synthese aromatischer Aldehyde s. d.

Vgl. ferner über Additionsreactionen der Blausäure: Formimidoaether (S. 310) und Isouretin (S. 269).

Constitution. Die Bildung der Blausäure aus Formamid einer- und ihre Umwandlung in ameisensaures Ammonium andrerseits befürworten, sie als Nitril der Ameisensäure aufzufassen (vgl. Säurenitrile). Ebenso sprechen die Bildungsweisen aus Chloroform und aus Acetylen für die Formel $H.C{\equiv}N$. Die Ersetzbarkeit des mit Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffs durch Metalle zeigen auch das *Acetylen* (S. 104) und andere mit negativen Gruppen versehene Kohlenstoffverbindungen, wie die *Nitroparaffine* (S. 176). Allein von den Salzen leiten sich durch Ersatz der Metallatome durch Alkyle zwei Klassen von Verbindungen ab. Die eine enthält, wie es die Formel $H.C{\equiv}N$ verlangt, die Alkyle an Kohlenstoff gebunden: Nitrile der Monocarbonsäuren wie $CH_3{-}CN$, die andere aber enthält die Alkyle an Stickstoff gebunden: Isonitrile oder Carbylamine, wie $C{=}N.CH_3$. Letztere sind stickstoffhaltige Abkömmlinge des *Kohlenoxyds*, die im Anschluss an diese Verbindung (S. 272) abgehandelt werden. In mancher Hinsicht erinnert das Verhalten der Blausäure an das der Isonitrile, und man hat in neuester Zeit daher auch die Formel $HN{=}C$ für Blausäure in Betracht gezogen, wie denn auch manche Reactionen des Cyankaliums besser mit der Isonitrilformel $K.N{=}C$ als der Nitrilformel $K.C{\equiv}N$ dieses Salzes sich erklären lassen (A. **287**, 263). Die Bildung der Nitrile aus Cyankalium und Jodalkylen oder alkylschwefelsauren Alkalien gibt in der Hitze hauptsächlich die Nitrile, bei weniger hoher Temperatur Isonitrile, die sich bei höherer Temperatur in die Nitrile umlagern (C. **1900 II**, 366). Für die Nitril-

formel der Blausäure spricht die Bildung von Acetonitril aus Blausäure und Diazomethan (B. 28, 857).

Nachweis. Um geringe Mengen Blausäure im freien Zustande oder in ihren löslichen Metallsalzen nachzuweisen, sättigt man die Lösung mit Kalilauge, fügt eisenoxydhaltige Eisenoxydulsalzlösung hinzu und kocht kurze Zeit. Hierauf fügt man Salzsäure hinzu, um die gefällten Eisenoxyde zu lösen; ungelöst bleibendes Berlinerblau beweist die Anwesenheit von Cyanwasserstoff (S. 7). Noch empfindlicher ist folgende Reaction. Man fügt zu der Blausäurelösung einige Tropfen gelbes Schwefelammonium und verdampft zur Trockne; es hinterbleibt dann Schwefelcyanammonium, das Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth färbt.

Polymerisation der Blausäure. Bei längerem Stehen von wässeriger Blausäure mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder aus wasserfreier, mit einem Stückchen Cyankalium versetzter Blausäure scheiden sich neben braunen Körpern weisse, in Aether lösliche Krystalle von derselben procentischen Zusammensetzung wie Blausäure ab. Da sie sich beim Kochen in Glycocoll $NH_2CH_2.CO_2H$ (s. d.), Kohlensäure und Ammoniak spalten, so hält man sie für: **Amidomalonsäurenitril** $(CN)_2CHNH_2$ (B. 7, 767). Bei 180° zersetzen sie sich explosionsartig unter theilweiser Rückbildung von Blausäure.

Salze der Blausäure: Cyanide und Doppelcyanide. Bei der grossen Bedeutung, welche einige Cyanide und Doppelcyanide für die analytische Chemie haben, sind die Cyanmetalle, wie auch die Blausäure selbst, bereits in der anorg. Chemie an verschiedenen Stellen berücksichtigt. In der organischen Chemie dienen die Metallcyanide zur Einführung der *Cyangruppe* in Kohlenstoffverbindungen: vgl. *Säurenitrile*, *α-Ketonsäuren* u. a. m.

Die Cyanide der Alkalimetalle können durch directe Einwirkung dieser Metalle auf *Cyangas* erhalten werden; so verbrennt Kalium in *Cyangas* mit rothem Licht zu Cyankalium: $C_2N_2 + K_2 = 2CNK$. Sie bilden sich auch beim Erhitzen stickstoffhaltiger organischer Verbindungen mit Alkalimetallen (S. 7). Die stark basischen Metalle lösen sich in Cyanwasserstoff zu Cyaniden. Allgemeiner ist ihre Bildung bei der Einwirkung von Blausäure auf Metalloxyde und Metallhydroxyde: $CNH + KOH = CNK + H_2O$; $2CNH + HgO = Hg(CN)_2 + H_2O$. Die unlöslichen Cyanide der Schwermetalle werden am besten durch doppelte Umsetzung der Metallsalze mit Cyankalium gewonnen.

Die Cyanide der leichten Metalle, namentlich die der Alkali- und Erdalkalimetalle, sind in Wasser leicht löslich, reagiren alkalisch und werden schon durch Kohlensäure zerlegt unter Ausscheidung von Cyanwasserstoff; dagegen sind sie in der Glühhitze sehr beständig. Die Cyanide der schweren Metalle sind dagegen in Wasser meist unlöslich und werden nur durch Säuren zerlegt; beim Glühen zerfallen die Cyanide der

Metalle in Cyangas und Metalle. Im Nachfolgenden sind einige der wichtigsten Cyanide beschrieben.

Von den einfachen Cyaniden sind für die organische Chemie die folgenden besonders wichtig:

1. **Cyankalium** CNK. Darstellung, Eigenschaften und technische Verwendung dieses Körpers, der ebenso giftig wie Blausäure ist, vgl. Anorg. Ch. Die Bildung von Cyankalium aus Alkalimetall und stickstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen beruht wohl auf der primären Bildung von Kaliumcarbid, das dann Stickstoff aufnimmt.

Die wässerige oder alkoholische Lösung bräunt sich an der Luft und zersetzt sich, schneller beim Kochen, in ameisensaures Kalium und Ammoniak. Beim Schmelzen an der Luft, wie auch mit leicht reducirbaren Metalloxyden, nimmt das Cyankalium Sauerstoff auf und verwandelt sich in *isocyansaures Kalium* (s. d.). Mit Schwefel geschmolzen bildet es *Schwefelcyankalium* (s. d.). Beim Erhitzen mit Alkylhalogeniden oder alkylschwefelsauren Salzen liefert Cyankalium Säurenitrile neben wechselnden Mengen isomerer Carbylamine oder Isonitrile. Mit vielen organischen Halogensubstitutionsproducten setzt sich Cyankalium unter Nitrilbildung um. Mit Aethylhypochlorit gibt Cyankalium Chlorimidokohlensäureester, eine Reaction, die für die Isonitrilformel des Cyankaliums spricht (A. **287**, 274).

2. **Cyanammonium,** *Ammoniumcyanid* $CNNH_4$ entsteht durch directe Vereinigung von CNH mit Ammoniak, beim Erhitzen von Kohle in Ammoniakgas, durch Einwirkung von Ammoniak auf *Chloroform* (S. 263), durch Einwirkung der dunklen, electrischen Entladung auf *Methan* und Stickstoff, beim Durchleiten von *Kohlenoxyd* mit Ammoniak durch glühende Röhren. Man erhält es am besten durch Sublimation eines Gemisches von Cyankalium oder trockenem Ferrocyankalium mit Salmiak. Es bildet farblose Würfel, ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt schon bei 40^0 unter theilweiser Zersetzung in NH_3 und CNH. Beim Aufbewahren färbt es sich dunkel und erleidet Zersetzung. Es addirt sich an Aldehyde und Ketone unter Austritt von Wasser zu α-Amidosäurenitrilen; mit Formaldehyd bildet es *Methylenamidoacetonitril* (vgl. Glycocoll).

Quecksilbercyanid $Hg(CN)_2$ wird durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Blausäure erhalten, oder am besten durch Kochen von Berlinerblau (8 Th.) und Quecksilberoxyd (1 Th.) mit Wasser, bis die blaue Färbung verschwunden ist. Es löst sich leicht in heissem Wasser (in 8 Th. kalten Wassers und krystallisirt in glänzenden, quadratischen Säulen. Beim Erhitzen zerfällt es in *Cyangas* (s. d.) und Quecksilber. Mit Acetylchlorid gibt es Acetylcyanid (s. Brenztraubensäure).

Silbercyanid CNAg. Es verbindet sich mit Jodalkylen zu Additionsproducten, die beim Erhitzen die Isonitrile geben (S. 272).

Cyankalium dient vor allem dazu, Säurenitrile verschiedener Art darzustellen, indem man es in Doppelzersetzung bringt mit Halogenalkylen, alkylschwefelsauren Salzen, halogensubstituirten Fettsäuren. In manchen Fällen ist **Cyanquecksilber** oder **Cyansilber** geeigneter, z. B. zur Darstellung von *α-Ketonsäurenitrilen* (s. d.) aus den Säurechloriden oder -bromiden. Bemerkenswerth ist, dass durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Cyansilber sog. *Isonitrile*

oder *Carbylamine* entstehen, in denen das Alkoholradical mit Stickstoff verbunden ist. Ueber die Erklärung dieser Reaction s. S. 272.

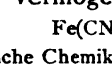
Zusammengesetzte Metallcyanide. Die in Wasser unlöslichen Cyanide der Schwermetalle lösen sich in wässeriger Cyankaliumlösung zu krystallisirbaren, in Wasser löslichen Doppelcyaniden. Die meisten dieser Verbindungen verhalten sich wie Doppelsalze; sie werden durch Säuren schon in der Kälte zerlegt, unter Entwickelung von Cyanwasserstoff und Fällung der unlöslichen Metallcyanide:

$$AgCN.KCN + NO_3H = AgCN + NO_3K + CNH.$$

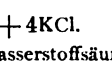
In andern dagegen ist das Schwermetall an die Cyangruppe fester gebunden, und es können in ihnen diese Metalle nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Derartige Cyanverbindungen bilden namentlich Eisen, Kobalt, Platin, ferner auch Chrom und Mangan in der Oxydstufe. Durch stärkere Säuren wird aus ihnen in der Kälte nicht Blausäure abgeschieden, sondern es werden Metallcyanwasserstoffsäuren frei, welche Salze zu bilden vermögen:

$$Fe(CN)_6K_4 + 4HCl = Fe(CN)_6H_4 + 4KCl.$$

Manche Chemiker führen diese Metallcyanwasserstoffsäuren auf folgende hypothetische polymere Blausäuren zurück:

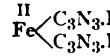


Dicyanwasserstoffsäure

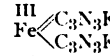


Tricyanwasserstoffsäure

Platinocyankalium



Ferrocyankalium



Ferricyankalium.

Die wichtigsten der zusammengesetzten Metallcyanide, vor allem das **Ferrocyankalium** oder **gelbe Blutlaugensalz**, die Ausgangssubstanz für die Darstellung der Cyanverbindungen, sind schon in dem anorganischen Theil dieses Lehrbuches abgehandelt worden.

Ferrocyanwasserstoff $Fe(CN)_6H_4$ wird aus Alkohol mit Aether rein weiss gefüllt (C. 1900 II, 1151) in Form einer Verbindung mit Aether, die erst bei 90° im Vacuum den Aether abgibt und in der die Ferrocyanwasserstoffsäure mit dem Sauerstoff des Aethers verbunden ist, der darin vierwerthig auftritt. (B. **34**, 3612; **35**, 93.)

Nitroprussidnatrium $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2H_2O$. Die Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Constitution noch nicht festgestellt (B. **29**, R. 409) ist, entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium (C. 1897 I, 909). Die vom Salpeter abfiltrirte Lösung liefert mit Soda neutralisirt das Nitroprussidnatrium: rothe Prismen, leicht löslich in Wasser, empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff, der in alkalischer Lösung mit Nitroprussidnatrium eine violette Färbung liefert.

In nächster Beziehung zu der Blausäure und dem Formamid stehen die Formimidoaether, die Formhydroxamsäure, das Formylchlorid-

oxim, das Formamidin, das Thioformaethylimid und das Formamidoxim, Vertreter von Körpergruppen, denen wir bei der Essigsäure und ihren Homologen wieder begegnen.

Formimidoaether, wie $HC\langle^{OC_2H_5}_{NH}$, nur als salzsaure Salze bekannt, entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf Cyanwasserstoff und Alkohole (B. **16**, 354, 1644):

$$HC{\equiv}N + C_2H_5OH + HCl = HC\langle^{O.C_2H_5}_{NH.HCl}.$$

Beim Stehen mit Alkoholen werden sie in *Orthoameisensäureester* (S. 269) verwandelt, mit Ammoniak und primären oder secundären Aminen bilden sie Amidine.

Thioformaethylimid $HC\langle^{SH}_{NC_2H_5}$, Kp.$_{14}$ 125°, entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanid mit H_2S in alkoholischer Lösung. Es bildet ein gelbliches, schwach nach Schwefel riechendes Oel (A. **280**, 297).

Formamidin, Methenylamidin $HC\langle^{NH_2}_{NH}$ ist in seinen Salzen bekannt; sein Chlorhydrat entsteht 1. aus *Formimidoaethylaetherchlorhydrat* mit Ammoniak (B. **16**, 375, 1647), 2. aus Formimidchlorid, dem Additionsproduct von Salzsäure an Blausäure, beim Erwärmen mit Alkohol.

1. $HC\langle^{OC_2H_5}_{NH.HCl} + NH_3 = HC\langle^{NH_2.HCl}_{NH} + HO.C_2H_5$

2. $2HC\langle^{Cl}_{NH} + 2C_2H_5OH = HC\langle^{NH_2.HCl}_{NH} + C_2H_5Cl + HCO_2C_2H_5.$

Formhydroxamsäure $HC\langle^{NOH}_{OH}$, F. 80°, aus aequimolecularen Mengen Ameisensäureester und Hydroxylamin in absolut alkoholischer Lösung, bildet glänzende, sich fettig anfühlende Blättchen, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether lösen; oberhalb des Schmelzpunktes tritt stürmische Zersetzung ein, die sich allmählich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht. Die Säure gibt mit Eisenchlorid eine intensive Rothfärbung, sie reducirt Fehling'sche Lösung, ihr gelbes Quecksilbersalz verpufft in trockenem Zustand beim Reiben, **Kupfersalz** $HCNO_2Cu$ (B. **88**, 1975).

Formylchloridoxim $HC\langle^{N.OH}_{Cl}$, eine prachtvoll krystallisirende, höchst zersetzliche Verbindung, die scharf und durchdringend riecht, entsteht beim Behandeln von Fulminaten (S. 273) mit concentrirter Salzsäure in der Kälte. Sie löst sich in Aether. Ihre Lösung in concentrirter Salzsäure zerfällt beim Erwärmen rasch in Hydroxylaminchlorhydrat und Ameisensäure:

$$HC\langle^{NOH}_{Cl} + 2H_2O = H.C\langle^{O}_{OH.} + NH_2OH.HCl$$

In wässeriger Lösung lässt sie sich leicht wieder in Fulminate umwandeln, mit Silbernitrat in Knallsilber und Chlorsilber. Mit Anilin geht Formylchloridoxim in Phenylisouretin (Bd. II), mit Ammoniak in Cyanisonitrosoacethydroxamsäure, ein Mesoxalsäurederivat, über (A. **280**, 303). Das **Acetylformylchloridoxim**, aus dem Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Formhydroxamsäure mit PCl_5 erhalten, geht mit NO_3Ag behandelt in *Knallsilber*, Chlorsilber und Essigsäure über (A. **310**, 19).

Formamidoxim, Methenylamidoxim, *Isuretin* $HC\langle^{NH_2}_{N(OH)}$, F. 114°, isomer mit *Harnstoff* $CO(NH_2)_2$, entsteht beim Verdunsten der alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Cyanwasserstoff (Lossen und Schifferdecker A. **166**, 295). **Methylisuretin** $NH_2.CH{:}NOCH_3$, F. 40° aus Isuretin, Aetzkali und Jodmethyl (A. **310**, 2).

Formazylwasserstoff $HC\langle^{N=N.C_6H_5}_{N-NH.C_6H_5}$, F. 119—120°, entsteht aus der Formazylcarbonsäure (s. Oxalsäurederivate).

Derivate der Orthoameisensäure (S. 258).

Orthoameisensäureester entstehen 1. durch Erhitzen von *Chloroform* mit Natriumalkoholaten in alkoholischer Lösung (Williamson und Kay A. **92**, 346);

$$CHCl_3 + 3CH_3.ONa = CH(O.CH_3)_3 + 3NaCl;$$

2. durch Umsetzung der *Formimidoaether* (S. 268) mit Alkoholen, wodurch auch gemischte Ester gebildet werden können (Pinner, B. **16**, 1645):

$$CH\langle^{NH.HCl}_{O.C_2H_5} + 2CH_3.OH = CH\langle^{(OCH_3)_2}_{OC_2H_5} + NH_4Cl.$$

Alkoholisches Alkali führt sie in Alkaliformiate, Eisessig in Essigester und gewöhnliche Ameisenester über. Mit Ketonen und Aldehyden setzt sich der Orthoameisensäureester um zu Orthoaethern, wie $(CH_3)_2C(OC_2H_5)_2$ (S. 258) und Acetal $CH_3.CH(OC_2H_5)_2$ (S. 227), wobei er in gewöhnlichen Ameisensäureaether übergeht (B. **29**, 1007). Mit Acetylaceton, Acetessigester, Malonsäureester verbindet sich Orthoameisenester beim Erhitzen des Gemischs mit Essigsäureanhydrid zu Aethoxymethylenderivaten (B. **26**, 2729).

Orthoameisensäuremethylester $CH(O.CH_3)_3$, Kp. 102°. **Orthoameisensäureaethylester** $CH(OC_2H_5)_3$, Kp. 146°. **Orthoameisensäureallylester** $CH(OC_3H_5)_3$, Kp. 196—205° (B. **12**, 115).

Aus Chloroform und Natriummercaptiden entstehen **Orthothioameisensäureester** (B. **10**, 185).

Chloroform, *Trichlormethan* $CHCl_3$ entsteht: 1. durch Chlorirung von CH_4 oder CH_3Cl; 2. bei der Einwirkung von Chlorkalk auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, wie Aethylalkohol, Aceton u. a; 3. beim Erwärmen von *Chloral* (S. 225) und anderen aliphatischen Substanzen mit einer endständigen CCl_3-Gruppe, wie *Trichloressigsäure* und *Trichlorphenomalsäure* (s. d.), mit wässeriger Kali- oder Natronlauge neben *Alkaliformiat* und anderen Salzen:

$$CCl_3.CHO + KOH = CCl_3H + HCO_2K.$$

Technisch wird das Chloroform durch Behandlung von Alkohol und Aceton mit Bleichkalk dargestellt, wobei der Bleichkalk sowohl oxydirend als chlorirend wirkt, und das enstandene CCl_3CHO oder CH_3COCCl_3 durch Aetzkalk zersetzt wird (Mechanismus der Reaction: Zincke, B. **26**, 501 Anm.). Reineres Chloroform gewinnt man durch Spaltung von reinem Chloral mit Kalilauge oder nach R. Pictet durch Ausschleudern des durch starke Kälte krystallisirten unreinen Chloroforms. Völlig reines Chloroform entsteht durch Zersetzung von *Salicylid-Chloroform* (Anschütz, A. **273**, 73).

Geschichte.[1]) Das Chloroform wurde 1831 von Liebig und von Soubeiran entdeckt, aber erst 1835 stellte Dumas fest, dass es Wasserstoff enthält. 1847 führte Simpson in Edinburg das Chloroform in die Chirurgie ein.

Eigenschaften. Das Chloroform ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehm aetherischem Geruch und süsslichem Geschmack; es erstarrt in der Kälte und schmilzt bei -62^0 (B. 26, 1053). Es kocht bei $+61{,}5^0$, D_{15} 1,5008, und ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Jod und viele organische Verbindungen, von denen einige mit »*Krystallchloroform*« krystallisiren, z. B.: Salicylid (s. o). Beim Einathmen der Dämpfe verursacht das Chloroform Bewusstlosigkeit. Es vermag nicht zu brennen. Beim Leiten durch glühende Röhren liefert es C_6Cl_6.

Umwandlungen. 1. Beim Aufbewahren oxydirt sich Chloroform im Tageslicht durch den Luftsauerstoff zu *Phosgen* (s. d.), das auch mittelst Chromsäure aus Chloroform erhalten werden kann. Um etwa sich bildendes Phosgen zu zerstören, versetzt man das Chloroform mit Alkohol bis zu 1 pct.

2. Durch Chlor wird es in CCl_4 verwandelt. 3. Mit wässeriger und mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, bildet es Kaliumformiat (S. 259) und Kohlenoxyd. Letzteres ist vielleicht das Umsetzungsproduct des mit Alkali aus Chloroform durch Abspaltung von Salzsäure zunächst entstandenen $=CCl_2$, und das Alkaliformiat bildet sich wohl erst aus CO und Alkali, weshalb umsomehr Ameisensäure entsteht, je höher die Reactionstemperatur ist (A. 302, 274).

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO.OK + 3KCl + 2H_2O.$$

4. Mit Natriumalkoholat entsteht *Orthoameisensäureester*. 5. Mit alkoh. Ammoniak auf 180^0 erhitzt, bildet es Cyanammonium und Salmiak; bei Gegenwart von Kalilauge findet schon bei gew. Temperatur eine energische Reaction statt nach der Gleichung $CHCl_3 + NH_3 + 4KOH = CNK + 3KCl + 4H_2O$. 6. Mit primären Basen und Kalilauge erwärmt, liefert es die abscheulich riechenden *Isonitrile* (S. 272), eine Reaction, die sowohl zum Nachweis des Chloroforms als primärer Amine dienen kann.

7. An Aceton addirt sich Chloroform, s. α-Oxyisobuttersäure. 8. Mit Natriumacetessigester setzt es sich in m-Oxyuvitinsäure (Bd. II) um. 9. Mit Phenolen und Natronlauge liefert es aromatische Oxyaldehyde (Bd. II).

Bromoform $CHBr_3$, F. $+7{,}8^0$, Kp. 151^0, D_{15} 2,9, entsteht aus Alkohol oder Aceton mit Brom und Alkalilauge oder Kalk (Löwig 1832), aus Acetonlösung und Kaliumbromid durch Electrolyse (C. 1902 I, 455), aus Chloroform mit Aluminiumbromid (C. 1900 I, 1201; 1901 I, 666), auch aus *Tribrombrenztraubensäure* (s. d.).

Jodoform CHJ_3, F. 120^0, entsteht bei der Einwirkung von Jod und Kalilauge auf Aethylalkohol, Aldehyd, Aceton und verschiedene andere Substanzen, welche eine Methylgruppe enthalten;

[1]) Der Schutz des Chloroforms vor Zersetzung am Licht und sein erstes Vierteljahrhundert: E. Biltz, 1892. Der Aether gegen den Schmerz, C. Binz, 1896, S. 54.

reiner Methylalkohol bildet dagegen kein Jodoform (B. **18**, 1002). Seiner Bildung geht wohl die Entstehung von *Trijodaldehyd* und *Trijodaceton* voraus, die gegen Alkali höchst unbeständig sein werden. Die Trijodessigsäure zerfällt beim Erwärmen mit Essigsäure oder beim Behandeln mit Alkalicarbonaten in Jodoform und Kohlensäure. Ferner wird das Jodoform durch Electrolyse einer wässerigen Lösung von JK, CO_3Na_2 und Alkohol gewonnen (C. 1897 II, 695; 1898 I, 31; 1900 II, 719). Das Jodoform krystallisirt in glänzenden, gelben Blättchen oder hexagonalen Tafeln (C. 1899 I, 189; 1901 II, 23), die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich sind. Es riecht safranähnlich, verdunstet schon bei mittlerer Temperatur und destillirt mit Wasserdämpfen. Mit alkoholischer Kalilösung, HJ-Säure oder arsenigsaurem Kalium geht es in *Methylenjodid* über (S. 230).

Geschichte: Das Jodoform wurde 1832 von Serullas entdeckt, seinen Wasserstoffgehalt wies Dumas 1834 nach, 1880 führte es von Mosetig-Moorhof in Wien in die Wundheilkunde ein.

Fluoroform $CHFl_3$, aus Fluorsilber und Chloro- oder besser Jodoform, vermischt mit Sand, ist ein Gas (B. **23**, R. 377, 680; C. 1900 I, 886). **Fluorchloroform** $CHCl_2Fl$, Kp. 14^0,5 **Fluorchlorbromoform** CHClFlBr, Kp. 38^0 (B. **26**, R. 781).

Nitroform *Trinitromethan* $CH(NO_2)_3$, ist früher (S. 181) bei den Nitroparaffinen abgehandelt worden.

Formyltrisulfosäure, *Methintrisulfosäure* $CH(SO_3H)_3$ entsteht aus *Chlorpikrin* $CCl_3(NO_2)$ (s. d.) und Natriumsulfit, sowie aus *methylsulfosaurem* Calcium mit rauchender Schwefelsäure (S. 233). Die Säure ist sehr beständig selbst gegen kochende Alkalien (C. 1899 I, 182).

Es gehören noch hierher *Dibromnitromethan* (S. 178), *Nitromethandisulfosäure* (A. **161**, 161) und *Oxymethandisulfosäure* $CH(OH)(SO_3H)_2$ (B. **6**, 1032), *Dichlor-methanmonosulfosäure*, *Dichlormethylalkohol*, nur als Essigester bekannt.

Anhang. **Kohlenoxyd, Isonitrile** oder **Carbylamine** und **Knallsäure.**

Kohlenoxyd CO, Kp. -190^0 (760 mm), kritische Temperatur -141^0, kritischer Druck 35 Atmosphären, erstarrt bei -207^0 unter 100 mm, ein farbloses, brennbares Gas, das Product der unvollständigen Verbrennung von Kohlenstoff, ist bereits in dem anorg. Theil dieses Lehrbuches abgehandelt worden, hier sollen die für die organische Chemie wichtigsten Bildungsweisen und Umwandlungen kurz zusammengestellt werden. Das Kohlenoxyd entsteht aus 1. Ameisensäure, 2. Oxalsäure und anderen Säuren, wie Milchsäure und Citronensäure, durch Schwefelsäure. Es entsteht auch 3. aus Blausäure, wenn man bei deren Darstellung aus Ferrocyankalium $Fe(CN)_6K_4 + 3H_2O$ statt verdünnter

trirte Schwefelsäure anwendet, welche die Blausäure in Formamid und dieses sofort in Ammoniak und Kohlenoxyd umwandelt. Auch durch Erhitzen entsteht aus Formamid Kohlenoxyd.

Verhalten. 1. Mit Wasserstoff gemischt liefert das Kohlenoxyd unter dem Einfluss electrischer Entladungen *Methan* (S. 87). Als ungesättigte Verbindung vereinigt sich das Kohlenoxyd 2. mit Sauerstoff unter Bildung einer schwach leuchtenden, schön blauen Flamme zu *Kohlendioxyd*, 3. mit Schwefel zu Kohlenoxysulfid und 4. mit Chlor zu *Kohlenoxychlorid* oder Phosgen. Sehr merkwürdig ist, dass es sich auch mit einigen Metallen unmittelbar vereinigt. 5. Mit Kalium zu Kohlenoxydkalium oder *Hexaoxybenzolkalium* (Bd. II) $C_6O_6K_6$; 6. mit Nickel zu einer Verbindung: *Kohlenoxydnickel* $(CO)_4Ni$ (Mond, Quincke und Langer, B. **23**, R. 628). Es verbindet sich mit Alkalioxydhydraten zu Alkaliformiaten (S. 260), sowie 7. mit Natriummethylat und Natriumaethylat zu essigsaurem beziehungsweise propionsaurem Natrium.

Kohlenmonosulfid CS ist noch nicht bekannt (B. **28**, R. 388).

Isonitrile, Isocyanide oder **Carbylamine** sind mit den *Alkylcyaniden* oder den *Säurenitrilen* isomer; sie unterscheiden sich von den Nitrilen dadurch, dass sie die Alkylgruppen an Stickstoff gebunden enthalten. Die Isonitrile wurden zuerst 1866 von Gautier (A. **151**, 239) durch Einwirkung von Jodalkylen (1 Mol.) auf Cyansilber (S. 266) (2 Mol.) und Zersetzung des Additionsproductes von Cyansilber und Alkylisonitrilen durch Destillation mit Cyankalium dargestellt:

1a. $C_2H_5J + 2AgCN = C_2H_5NC.AgCN + AgJ.$

1b. $C_2H_5NC.AgCN + KCN = C_2H_5NC + AgCN.KCN.$

Kurze Zeit später fand A. W. Hofmann (A. **146**, 107) die Bildungsweise der Isonitrile beim Erwärmen von Chloroform und primären Aminen mit alkoholischer Kalilauge (S. 270).

2. $C_2H_5NH_2 + HCCl_3 + 3KOH = C_2H_5NC + 3KCl + 3H_2O.$

3. Als Nebenproduct entstehen die Isonitrile bei der Darstellung der Nitrile (S. 307) aus Jodalkylen oder alkylschwefelsauren Salzen und Cyankalium.

Eigenschaften. Die Carbylamine sind farblose, destillirbare Flüssigkeiten, die äusserst widerlich riechen. In Wasser sind sie schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether.

Umwandlungen. 1. Die Isonitrile sind durch ihre Zersetzbarkeit in *Ameisensäure* (S. 260) und *primäre Amine* (S. 184) charakterisirt, eine Reaction, die leicht bei der Einwirkung verdünnter Säuren (HCl) und beim Erhitzen mit Wasser auf 180° vor sich geht:

$$C_2H_5NC + 2H_2O = C_2H_5NH_2 + HCO_2H.$$

Im Gegensatz hierzu gehen die Nitrile unter Aufnahme von Wasser in die Ammoniumsalze von Carbonsäuren über:

$$C_2H_5CN + 2H_2O = C_2H_5COONH_4.$$

Daraus schliesst man, dass in den Nitrilen die Alkylgruppe mit Kohlenstoff, in den Isonitrilen mit Stickstoff verbunden ist. Von den für die Isonitrile in Betracht gezogenen Formeln:

$$\text{I. } \overset{\text{III II}}{C_2H_5N{=}C} \qquad \text{II. } \overset{\text{III IV}}{C_2H_5N{=}C{=}} \qquad \text{III. } \overset{\text{V IV}}{C_2H_5N{\equiv}C}$$

gibt Nef, der einige aromatische Isonitrile sorgfältig untersuchte, der Formel I den Vorzug (A. **270**, 267). 2. Durch Fettsäuren werden die Isonitrile in alkylirte Fettsäureamide umgewandelt. 3. Aehnlich der Blausäure (S. 264) vereinigen sich die Isonitrile mit HCl zu krystallinischen Verbindungen, wahrscheinlich salzsauren Salzen von Alkylformimidchloriden $2CH_3NC.3HCl = [CH_3N{=}CHCl]_2HCl$, welche durch Wasser in Ameisensäure und Aminbasen gespalten werden. 4. Durch Quecksilberoxyd werden die Isonitrile in Isocyansäureaether $C_2H_5N{=}CO$ unter Abscheidung von Quecksilber umgewandelt, wie CO unter O-Aufnahme in CO_2 übergeht.

Methylisocyanid, *Methylcarbylamin*, *Isoacetonitril* CH_3NC, Kp. 59°. **Aethylisocyanid**, *Aethylcarbylamin*, C_2H_5NC, Kp. 79°, lagert sich auf 230 bis 250° erhitzt in Propionitril um. Mit Chlor verbindet sich Aethylisocyanid zu Aethylisocyanchlorid oder Aethylimidocarbonylchlorid, einem Kohlensäurederivat, mit H_2S zu Thioformaethylimid (S. 268), mit Chloracetyl zu Aethylimidopyruvylchlorid, einem Brenztraubensäureabkömmling (A. **280**, 291). n-**Propylisocyanid** Kp. 98°; n-**Butylisocyanid** Kp. 119° (C. 1900 II, 366).

Knallsäure, *Carbyloxim* C=N.OH ist nach R. Scholl (B. **23**, 3506) und nach Nef (A. **280**, 303; vgl. auch B. **27**, 2817) das dem Kohlenoxyd entsprechende Oxim, dem die Eigenschaften einer starken Säure zukommen. Die knallsauren Salze haben dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die Salze der Cyansäure: eines der ersten Beispiele isomerer Verbindungen (Liebig 1823). Die freie Knallsäure ist wenig bekannt, sie riecht täuschend ähnlich wie die Blausäure und ist nicht weniger giftig. Sie bildet sich beim Zersetzen knallsaurer Salze mit starken Säuren, mit denen sie sich leicht vereinigt, z. B.: mit Salzsäure zu Formylchloridoxim (S. 268), das leicht dissociirt, wobei Knallsäure auftritt. Ueber ihre Constitution gibt das Verhalten der knallsauren Salze gegen Salzsäure Aufschluss, wobei sich zunächst Salzsäure addirt und Salze des Formylchloridoxims entstehen; aus diesem selbst bilden sich unter Wasseraufnahme Ameisensäure und Hydroxylamin, z. B.:

$$C{=}NOAg + HCl = HC\begin{cases}N.OAg\\Cl\end{cases}$$

$$HC\begin{cases}NOAg\\Cl\end{cases} + HCl = HC\begin{cases}N.OH\\Cl\end{cases} + AgCl$$

$$HC\begin{cases}NOH\\Cl\end{cases} + 2H_2O = HCO_2H + NH_2.OH.HCl.$$

Das wichtigste Salz der Knallsäure ist das Knallquecksilber, das technische Verwendung findet als Explosionserreger, als Bestandtheil der Zündhütchen-Füllmischung.

Geschichte. Das Knallquecksilber wurde im Jahre 1800 von Howard durch Versetzen einer salpetersauren Quecksilberlösung mit Alkohol zuerst erhalten. 1824 stellten Liebig und Gay Lussac fest, dass das Knallsilber mit dem von Wöhler 1822 aufgefundenen Silbercyanat die gleiche procentische Zusammensetzung besitzt und bahnten dadurch die Erkenntniss der Isomerieerscheinungen (S. 31) an. 1856 fasste Kekulé die Knallsäure als Nitroacetonitril $NO_2.CH_2.CN$ auf, eine Annahme, die unhaltbar wurde, als 1883 Ehrenberg und Carstanjen einer-, sowie Steiner andererseits feststellten dass der gesammte Stickstoff der Knallsäure bei der Behandlung mit Salzsäure als Hydroxylamin austritt. Steiner gab daher der Knallsäure die Formel C(NOH):C(NOH). Dagegen befürwortete 1890 R. Scholl die Formel C=NOH. nach der die Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds ist, die Nef 1894 eingehend experimentell begründete (B. **38**, 51).

Knallquecksilber $(C{=}N.O)_2Hg + {}^1/_2H_2O$ (B. **18**, R. 148) entsteht durch Einwirkung von Alkohol (B. **9**, 787; **19**, 993, 1370) oder von einer verdünnten wässrigen Lösung von Malonsäure (C. 1901 II. 404) auf eine Lösung von Hg in überschüssiger Salpetersäure, sowie durch Versetzen einer Quecksilberchlorid-Lösung mit Natriumnitromethan-Lösung

$$2CH_2{=}N\langle^{O-Na}_{O} + HgCl_2 = (C{=}N.O)_2Hg + 2H_2O + 2NaCl.$$

Stets bildet sich daneben ein gelbes basisches Salz $\left(Hg\langle^{O}_{O}\rangle C{=}NO\right)_2 Hg$, das ausschliesslich entsteht, wenn man eine Quecksilberchloridlösung zu einer Natriumnitromethan-Lösung giesst. Das gelbe Salz ist ebenfalls sehr explosiv. Die Gewinnung des Knallquecksilbers unter Verwendung von Malonsäure beruht auf der Bildung folgender Zwischenproducte:

$$CH_2(CO_2H)_2 \longrightarrow HON{:}C(CO_2H)_2 \longrightarrow HOON{:}C(CO_2H)_2$$

$$\downarrow$$

$$HOON{:}CHCO_2H \longrightarrow HOON{:}CH_2 \longrightarrow HON{:}C.$$

Das Knallquecksilber krystallisirt in seideglänzenden, weissen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Beim Erhitzen, durch Stoss und Schlag, wie auch durch conc. Schwefelsäure explodirt es äusserst heftig. Durch Einwirkung von conc. Salzsäure werden Hydroxylaminchlorhydrat und Ameisensäure gebildet, ein Verfahren, das sich zur Darstellung von Hydroxylamin eignet (B. **19**, 993).

Durch Chlorgas wird das Knallquecksilber in $HgCl_2$, CNCl und CCl_3NO_2 zersetzt. Durch wässeriges NH_3 wird es in Harnstoff und Guanidin umgewandelt vgl. Acetylisocyanat. Wird Knallquecksilber in Benzol mit einer

Mischung von krystallwasserhaltigem und sublimirtem Aluminiumchlorid behandelt, so entsteht β-Benzaldoxim (B. **32**, 3492).

Knallsilber C=NOAg wird ähnlich dem Knallquecksilber erhalten und ist noch explosiver. Es entsteht auch aus Acetformylchloridoxim mit (S. 268) NO_3Ag. Aus der heissen Lösung von Knallsilber wird durch Chlorkalium ein Teil des Silbers als Chlorsilber gefällt; aus der Lösung krystallisirt das Doppelsalz $C_2N_2O_2AgK$, aus welchem durch Salpetersäure das saure Silbersalz $C_2N_2O_2AgH$ als unlöslicher weisser Niederschlag gefällt wird. Kocht man Knallquecksilber mit Wasser und Kupfer oder Zink, so wird Quecksilber gefällt und es entstehen Knallkupfer $C_2N_2O_2Cu$ und Knallzink $C_2N_2O_2Zn$. Mit Natriumamalgam bildet sich Knallnatrium C=NONa, das beinahe so giftig wie Cyannatrium ist (A. **298**, 345 Anm. 1).

In der Salz- und Doppelsalzbildung verhält sich die Knallsäure sehr ähnlich wie die Blausäure, was leicht verständlich ist, wenn man die Blausäure als Isocyanwasserstoff C=NH auffasst. Dem Ferrocyannatrium entspricht ferroknallsaures Natrium $(C=NO)_6FeNa_4 + 18H_2O$, gelbe Nadeln, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Knallnatrium mit Ferrosulfat (A. **280**, 335).

Dibromnitroacetonitril oder *Dibromglyoximperoxyd* $\begin{matrix} Br\_C=N\_O \\ | \\ Br\_C=N\_O \end{matrix}$ oder CBr_2NO_2 (?), $\dot{C}N$ F. 50°, entsteht durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht diese Verbindung in BrH, NH_3, NH_2OH und *Oxalsäure* über. Durch Einwirkung von Anilin entsteht aus dem Dibromid wahrscheinlich das Dioxim des Oxanilids $\begin{matrix} C_6H_5NHC=NOH \\ | \\ C_6H_5NHC=NOH \end{matrix}$.

Fulminursäure, *Nitrocyanacetamid* $C_3N_3O_3H_3 = CN.CH(NO_2).C\begin{matrix} OH \\ \diagdown\!\!\diagup \\ NH \end{matrix}$ ist ein Tartronsäureabkömmling. Ihre Alkalisalze entstehen beim Kochen von Knallquecksilber mit Chlorkalium oder Chlorammonium und Wasser; das Natriumsalz geht mit Salpeter-Schwefelsäure in Trinitroacetonitril über. Die freie, aus dem Bleisalz mit H_2S dargestellte Säure verpufft bei 145°. Besonders charakteristisch ist das **Cuprammoniumsalz** $C_3N_3O_3H_2(CuNH_3)$, purpurfarbene Kryställchen (vgl. Cyanursäure). Das Silbersalz liefert mit Jodaethyl bei 80—90° den **Aethylester** $C_3H_2N_3O_2(OC_2H_5)$, F. 133°, der beim Kochen mit H_2O und Alkohol in **Desoxyfulminursäure** *Cyanisonitrosoacetamid*, ein Mesoxalsäurederivat $C_3N_3H_3O_2 = CN.C=(NOH).C(OH)=NH$, F. 184° übergeht (A. **280**, 331).

Die Essigsäure und ihre Homologen, die Fettsäuren $C_nH_{2n+1}.CO_2H$.

Die sämmtlichen Homologen der Essigsäure kann man als mono-, di- und trialkylirte Essigsäuren auffassen und auch so bezeichnen. Man erhält alsdann Namen, die eine ebenso klare Vorstellung von der Constitution dieser Säuren geben, wie die *Carbinol*namen von der Constitution der Alkohole (S. 122).

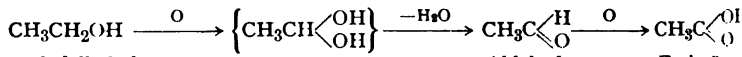
Die Säuren dieser Reihe werden Fettsäuren genannt, weil ihre höheren Glieder in den natürlichen Fetten enthalten sind. Die Fette sind esterartige Verbindungen der Fettsäuren, namentlich Ester des Glycerins, eines dreiwerthigen Alkohols. Durch

Kochen derselben mit Kali- oder Natronlauge erhält man die Alkalisalze der Fettsäuren, die sog. **Seifen**, aus welchen durch Mineralsäuren die freien Fettsäuren abgeschieden werden. Man bezeichnet daher den Process der Umwandlung eines zusammengesetzten Esters in Säure und Alkohol als **Verseifung** und überträgt diesen Ausdruck auch auf die Umwandlung anderer Abkömmlinge der Säuren in die Säuren selbst, also z. B. auf die Ueberführung der Nitrile in die entsprechenden Säuren.

Die niederen Fettsäuren sind mit Ausnahme der ersten Glieder Oele, die höheren, von der *Caprinsäure* beginnend, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die ersteren können unzersetzt destillirt werden, während die letzteren eine theilweise Zersetzung erleiden und nur im luftverdünnten Raum unzersetzt destilliren; mit Wasserdämpfen sind nur die ersten Glieder flüchtig. Die Kochtemperaturen der Säuren gleicher Structur steigen mit der Differenz von CH_2 um etwa 19^0. In Betreff der Schmelzpunkte ist es bemerkenswerth, dass die Säuren von normaler Structur mit einer geraden Zahl von C-Atomen höher schmelzen als die nächstfolgenden Säuren mit ungerader Anzahl (S. 59). Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die zweibasischen Säuren. Die spec. Gew. der Fettsäuren nehmen schrittweise ab, indem der Gehalt an Sauerstoff geringer wird, und die Säuren sich gleichsam den Kohlenwasserstoffen nähern. Die niederen Glieder sind in Wasser leicht löslich; mit steigendem Moleculargewicht nimmt die Löslichkeit in Wasser stetig ab. In Alkohol und namentlich Aether sind alle leicht löslich. Die Lösungen röthen blaues Lackmuspapier. Die Acidität nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab; es äussert sich dies deutlich in der Abnahme der Neutralisationswärme und der Anfangsgeschwindigkeit bei der Esterificirung der Säuren.

Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren sind folgende:

1. Oxydation der primären Alkohole und der Aldehyde:



Aethylalkohol — Aldehyd — Essigsäure.

Bei den hochmolecularen normalen primären Alkoholen wird die Umwandlung in die Säuren durch Erhitzen mit Natronkalk herbeigeführt:

$$C_{15}H_{31}CH_2OH + NaOH = C_{15}H_{31}.CO_2Na + 2H_2$$

Cetylalkohol — palmitinsaures Natrium.

2. Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff:

$$\underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{=}CHCO_2H} + 2H = \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO_2H}$$

3. Aus Oxysäuren durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur:

$$CH_3CH(OH)CO_2H + 2HJ = CH_3CH_2CO_2H + H_2O + J_2$$

und den halogensubstituirten Säuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

Für einige leicht in die Säuren selbst umwandelbare Abkömmlinge sind kernsynthetische Bildungsweisen bekannt, die für den Aufbau der Säuren von Bedeutung sind.

4. Synthese der Fettsäurenitrile. Die Alkylcyanide, auch Nitrile der Fettsäuren genannt, entstehen durch Umsetzung von Cyankalium mit Halogenalkylen oder alkylschwefelsauren Alkalisalzen. Erhitzt man die Alkylcyanide oder Fettsäurenitrile mit Alkalien oder verdünnten Mineralsäuren, so geht die CN-Gruppe in die Carboxylgruppe über, während sich der Stickstoff als Ammoniak abspaltet. In gleicher Weise entsteht aus Blausäure Ameisensäure (S. 259):

$$\begin{array}{l} CH_3.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO_2H + NH_4Cl \\ CH_3.CN + H_2O + KOH = CH_3.CO_2K + NH_3. \end{array}$$

Diese Reaction vermittelt den Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen.

Die Ueberführung der Nitrile in die Säuren wird in vielen Fällen zweckmässiger durch Erwärmen mit Schwefelsäure (mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt) ausgeführt; die Fettsäure scheidet sich dann auf der Lösung als Oel aus (B. **10**, 262).

Um die Nitrile direct in Ester der Säuren überzuführen, löst man dieselben in Alkohol und leitet HCl ein oder erwärmt mit Schwefelsäure (B. **9**, 1590).

5. Einwirkung von Kohlenoxyd auf Natriumalkoholate bei 160—200°, eine Reaction, die nur bei Natriummethylat und Natriumaethylat einfach verläuft (A. **202**, 294):

$$C_2H_5.ONa + CO = C_2H_5CO_2Na.$$

In gleicher Weise entsteht aus Kohlenoxyd und Natriumoxydhydrat Ameisensäure (S. 260).

6a. Einwirkung von Kohlendioxyd auf Natriumalkyle (A. **111**, 234), eine Reaction, die nur mit Natriummethyl und Natriumaethyl (S. 209) ausgeführt ist und sich vergleichen lässt mit der Bildung von Ameisensäure bei der Einwirkung von feuchter Kohlensäure auf Kalium (Kaliumwasserstoff):

$$C_2H_5Na + CO_2 = C_2H_5CO_2Na.$$

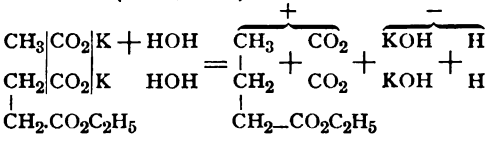
6b. Von Kohlendioxyd auf eine aetherische Lösung eines Alkylmagnesiumhaloïds und Zerlegung der Magnesiumverbindung mit Eis und Schwefelsäure (C. 1901 II, 622; B. **33**, 2519):

$$CH_3MgBr \xrightarrow{CO_2} CH_3CO_2MgBr \xrightarrow{H_2O} CH_3CO_2H.$$

7. Einwirkung von Phosgengas $COCl_2$ auf die Zinkalkyle, wobei zunächst Chloride der Säureradicale gebildet werden, welche dann mit Wasser Säuren geben:

$$Zn(CH_3)_2 + 2COCl_2 = 2CH_3.COCl + ZnCl_2$$
Acetylchlorid
$$CH_3.COCl + H_2O = CH_3.CO.OH + HCl.$$

8. Electrosynthesen von Monocarbonsäureestern finden statt, wenn man Gemische von Salzen der Fettsäuren und der Monoester von Dicarbonsäuren electrolysirt. Es entsteht z. B. aus Kaliumacetat und aethylesterbernsteinsaurem Kalium Buttersäureester (B. **28**, 2427):



Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

9. Spaltung von Ketonen durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (S. 242):

$$\underset{\text{Pentadecylmethylketon aus Palmitinsäure}}{CH_3[CH_2]_{14}.COCH_3} \xrightarrow{O} \underset{\text{Pentadecylsäure}}{CH_3[CH_2]_{13}.CO_2H} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3.CO_2H}$$

10. Spaltung ungesättigter Säuren durch Schmelzen mit Kaliumoxydhydrat:

$$\underset{\text{Angelicasaures Kalium}}{CH_3CH{:}C(CH_3)CO_2K} \xrightarrow{KOH} \underset{\text{Kaliumacetat}}{CH_3CO_2K} \text{ und } \underset{\text{Kaliumpropionat.}}{CH_3CH_2CO_2K}$$

11. Spaltung von Acetessigester, sowie mono- und dialkylirter Acetessigester durch concentrirtes alkoholisches Kali:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{CH_3CO.CH_2CO_2C_2H_5} + 2KOH = CH_3CO_2K + CH_3CO_2K + C_2H_5OH$$
$$CH_3.CO.CH(R)CO_2C_2H_5 + 2KOH = CH_3CO_2K + CH_2(R)CO_2K + C_2H_5OH$$
$$CH_3.CO.C(R)_2CO_2C_2H_5 + 2KOH = CH_3CO_2K + CH(R)_2CO_2K + C_2H_5OH.$$

12. Spaltung von Ketoximcarbonsäuren, nach Umlagerung in Säureamide, eine Reaction, die für die Ermittelung der Constitution der Olefincarbonsäuren, aus denen man die Ketoximcarbonsäuren darstellen kann, von Werth ist, vgl. Oelsäure S. 329.

13. Spaltung von Dicarbonsäuren, in welchen beide Carboxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden sind, durch Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{CH_2(CO_2H)_2} \dashrightarrow CH_3CO_2H + CO_2$$
$$CHR(CO_2H)_2 \dashrightarrow CH_2RCO_2H + CO_2$$
$$C(R)_2(CO_2H)_2 \longrightarrow CH(R)_2CO_2H + CO_2.$$

Die nach den beiden letzten Methoden gebildeten Säuren kann man als directe Derivate der Essigsäure $CH_3.COOH$ auffassen, in welcher 1 oder

2H Atome der CH_3-Gruppe durch Alkyle ersetzt sind, — daher die Bezeichnungen *Methyl-* und *Dimethylessigsäure* u. s. w.:

$CH_2.CH_3$	$CH_2.C_2H_5$	$CH(CH_3)_2$
$\dot{C}O.OH$	$\dot{C}O.OH$	$\dot{C}O.OH$
Methylessigsäure oder Propionsäure	Aethylessigsäure oder Buttersäure	Dimethylessigsäure oder Isobuttersäure.

Zum Verständniss der Bedeutung der beiden letzten Bildungsweisen sei vorgreifend auf Folgendes hingewiesen:

Das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Acetessigesters (s. d.) ist der Essigaether, für die Gewinnung des Malonsäureesters der Chloressigester. *Acetessigester* $CH_3CO.CH_2CO.OC_2H_5$ und *Malonsäureester* $CH_2(CO.OC_2H_5)_2$ enthalten eine CH_2-Gruppe, die mit zwei CO-Gruppen verbunden ist. In einer solchen CH_2-Gruppe lässt sich ein Wasserstoffatom durch Natrium und letzteres mittelst Jodalkylen durch eine Alkylgruppe ersetzen. Es entstehen auf diesem Wege *Monoalkylacetessigester* $CH_3.CO.CHR.COOC_2H_5$ und *Monoalkylmalonsäureester* $CHR(COOC_2H_5)_2$. In diesen monoalkylirten Verbindungen ist nunmehr das noch übrige zweite Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch Natrium, hierauf durch Behandlung der Natriumverbindung mit Jodalkyl durch ein gleichartiges oder durch ein von dem zuerst eingeführten verschiedenes Alkoholradical ersetzbar: es entstehen *Dialkylacetessigester* $CH_3CO.C(R)_2COOC_2H_5$ und *Dialkylmalonsäureester* $C(R)_2(COOC_2H_5)_2$.

Bei der Leichtigkeit, mit der sich die sämmtlichen Reactionen ausführen lassen, die zur Herstellung der alkylirten Acetessigester und Malonsäureester nöthig sind, bieten diese Verbindungen ein bequemes Material zur Vermittlung einer Kernsynthese der mono- und dialkylirten Essigsäuren. Die Spaltung der Malonsäure und der alkylirten Malonsäuren bietet dabei den Vorzug, dass sie nur in einer Richtung verläuft, während die alkylirten Acetessigester neben der Säurespaltung noch die Ketonspaltung unter Abtrennung der Carboxylgruppe erleiden (S. 241).

Isomerie. Jede Monocarbonsäure entspricht einem primären Alkohol. Die Zahl der isomeren Monocarbonsäuren von bestimmtem Kohlenstoffgehalt ist daher, wie bei den Aldehyden, der Natur der Sache nach gleich der Zahl der denkbaren primären Alkohole (S. 124) von demselben Kohlenstoffgehalt. Die Isomerie wird bedingt durch die Isomerien der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffradicale. Von den ersten drei Gliedern der Grenzreihe $C_nH_{2n}O_2$ sind keine Isomere möglich:

HCO_2H	$CH_3.CO_2H$	$C_2H_5.CO_2H$
Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure.

Dem vierten Gliede $C_4H_8O_2$ entsprechen zwei Structurfälle:

$CH_3.CH_2.CH_2.CO_2H$ und	$(CH_3)_2CH.CO_2H$
Propylcarbonsäure	Isopropylcarbonsäure
Buttersäure	Isobuttersäure.

Von dem fünften Gliede $C_5H_{10}O_2=C_4H_9.CO_2H$ sind 4 Isomere möglich, da es 4 Butylgruppen C_4H_9 gibt u. s. w.

Umwandlungen. In der Einleitung zu den Monocarbonsäuren wurde eine gedrängte Uebersicht über die zahlreichen Abkömmlinge gegeben, die sich theilweise aus den Säuren oder ihren Salzen unmittelbar darstellen lassen. Die wichtigsten Reactionen sind die folgenden:

1. Säuren und Alkohole liefern bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure Ester (S. 292).

2. Salze und Halogenalkyle oder alkylschwefelsaure Salze liefern Ester.

3. Säuren oder Salze liefern mit Chlorverbindungen des Phosphors Säurechloride (S. 297) und Säureanhydride (S. 299).

4. Ammoniumsalze der Säuren liefern durch Abspaltung von Wasser Säureamide (S. 303) und Säurenitrile (S. 307).

5. Durch Einwirkung von Halogenen entstehen *halogensubstituirte Säuren.*

6. Gegen Oxydationsmittel sind die Fettsäuren sehr beständig, sie werden nur langsam angegriffen. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf solche Fettsäuren, welche eine tertiäre Gruppe wie die Isopropylgruppe enthalten, entstehen Nitroderivate (B. **15**, 2318; **32**, 3661).

Bei der Besprechung der *Paraffine*, der *Grenzalkohole*, *Grenzaldehyde* und *Grenzketone* haben wir Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen gelernt, die auf Umwandlungsreactionen der Fettsäuren, ihrer Salze oder ihrer nächsten Abkömmlinge beruhen. Wir wollen dieselben an dieser Stelle zusammenfassen.

1. Durch Reduction höherer Fettsäuren mit Jodwasserstoff entstehen *Paraffine* (S. 90).

2. Durch Destillation der Calciumsalze der Fettsäuren mit Natronkalk entstehen *Paraffine* (S. 90).

3. Bei der Electrolyse concentrirter Lösungen der Kaliumsalze der Fettsäuren treten *Paraffine* auf (S. 89).

4. Säurechloride, auch Säureanhydride, liefern bei der Reduction *Aldehyde* (S. 125) und *primäre Alkohole* (S. 217).

5. Säurechloride liefern mit Zinkalkylen *Ketone* (S. 240) und *tertiäre Alkohole* (S. 126).

6. Durch Einwirkung von Jod auf die Silbersalze der Fettsäuren entstehen Fettsäureester der nächst niederen Alkohole (vgl. S. 290).

7. Durch Destillation der Calciumsalze mit Calciumformiat entstehen *Aldehyde* (S. 215).

8. Durch Destillation der Calciumsalze für sich allein oder des aequimolecularen Gemisches zweier Salze entstehen *einfache* beziehungsweise *gemischte Ketone* (S. 240).

9. Durch Reduction der Säurenitrile entstehen *primäre Amine* (S. 184), die sich mit salpetriger Säure in die entsprechenden Alkohole umwandeln lassen.

10. Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung von CO als Kohlensäure in die nächst niederen *primären Amine* umgewandelt, eine Reaction, die zum Abbau der Fettsäuren dient (S. 290).

Die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Constitution und die Umwandlung in solche ergeben die Constitution der Fettsäuren.

Essigsäure [*Aethansäure*] CH_3COOH, Acidum aceticum. Die Essigsäure, die sich beim freiwilligen Sauerwerden alkoholischer Flüssigkeiten bildet, ist die am längsten bekannte Säure. Der Essig und der Begriff »sauer« wurden daher z. B. bei den Römern durch nahe mit einander verwandte Worte bezeichnet. Erst im Mittelalter wurde der Holzessig bekannt.

Im Pflanzenreich findet sich die Essigsäure sowohl in freiem Zustande, als auch in Form von Salzen und Estern. So wurde bei dem n-Hexyl- und dem n-Octylalkohol erwähnt, dass sie in Form ihrer *Essigester* im aetherischen Oel des Samens von *Heracleum giganteum* und der Früchte von *Heracleum sphondylium* auftreten. Die officinelle conc. Säure, sowie die 30 pct. wässerige Lösung finden medicinische Verwendung.

Sie entsteht bei der Verwesung vieler organischer Substanzen und bei der trockenen Destillation von Holz, Zucker, Weinsäure und anderen Verbindungen, ferner bei der Oxydation zahlreicher Kohlenstoffverbindungen, denn sie selbst ist gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Die theoretisch bemerkenswerthen Bildungsweisen der Essigsäure sind bereits unter den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 276) abgehandelt, sie sollen daher hier nur kurz zusammengestellt werden:

1. Oxydation von Aethylalkohol und Acetaldehyd.

2. Reduction von Oxyessigsäure oder Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ und Reduction der chlorsubstituirten Essigsäuren, wie Trichloressigsäure $CCl_3.CO_2H$.

Synthetisch: 3. Aus Cyanmethyl oder Acetonitril.

4. Aus Natriummethylat und Kohlenoxyd.

5. Aus Natriummethyl und Kohlendioxyd.

6. Aus Phosgen mit Zinkmethyl.

Durch Abbau: 7. Aus Aceton und vielen gemischten Methylketonen durch Oxydation.

8. Aus vielen ungesättigten Säuren der Oelsäurereihe durch Spaltung mit Kali.

9. Aus Acetessigester mit alkoholischem Kali.

10. Aus Malonsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist schliesslich noch die Synthese der Essigsäure mittelst Acetylen, welches bei Einwirkung von Luft und Kalilauge im zerstreuten Tageslicht in Essigsäure übergeht (Berthelot, 1870):

$$CH{\equiv}CH + H_2O + O = CH_3COOH.$$

Geschichte. Ende des 18. Jahrhunderts erkannte Lavoisier, dass zur Umwandlung von Alkohol in Essigsäure Luft nöthig ist, deren Volum sich dabei verringert. 1814 stellte Berzelius die Zusammensetzung der Essigsäure fest. 1830 führte Dumas die Essigsäure durch Chlor in Trichloressigsäure über, deren Rückverwandlung in Essigsäure mit Kaliumamalgam und Wasser Melsens 1842 bewirken lehrte. Als es daher Kolbe 1843 gelang, die *Trichloressigsäure* (S. 316) aus den Elementen aufzubauen, war damit auch die erste Synthese der Essigsäure erreicht.

Man gewinnt die Essigsäure 1. durch Oxydation von Aethylalkohol beziehungsweise aethylalkoholhaltigen Flüssigkeiten. Nach dem verschiedenen Ursprung unterscheidet man *Weinessig, Obstessig* und *Bieressig.*

1. Schnellessigfabrikation (1823, Schützenbach). Die Essiggährung alkoholhaltiger Flüssigkeiten besteht in der durch den *Essigpilz*, die Essigmutter, *Mycoderma aceti, Micrococcus aceti* oder *Bacterium aceti*[1], dessen Keime sich immer in der Luft befinden, bewirkten Uebertragung des Luftsauerstoffs auf Alkohol (Pasteur). Bei der Schnellessigfabrikation bewirkt man durch Vergrösserung der Berührungsfläche der alkoholischen Flüssigkeit mit der Luft eine ausserordentliche Beschleunigung der Oxydation. Grosse hölzerne Bottiche, sog. Essigständer, werden mit Hobelspähnen gefüllt, die man vorher mit Essig befeuchtet; alsdann werden die verdünnten (10 pct.) alkoholischen Lösungen, das »Essiggut«, aufgegossen. Der untere Theil der Bottiche, die in einem 25—30° warmen Raum (der Essigstube) aufgestellt sind, ist mit einem Siebboden versehen und enthält ringsum Löcher, welche der Luft Eintritt in das Innere gestatten. Die am Boden angesammelte herabgeflossene Flüssigkeit wird nochmals, ein- oder zweimal, aufgegossen, bis aller Alkohol in Essigsäure verwandelt ist.

2. Holzessigfabrikation. Bedeutende Mengen von Essigsäure werden auch durch trockene Destillation von Holz in gusseisernen Retorten gewonnen, ein Process, der bereits bei dem Methylalkohol (S. 131) erwähnt wurde. Das wässerige Destillat, welches Essigsäure, Holzgeist, Aceton und Brenzöle enthält, wird mit Soda neutralisirt, zur Trockniss verdampft und das rückständige Natriumsalz auf 230—250° erhitzt. Hierbei werden die verschiedenen organischen Beimengungen grösstenteils zerstört, während essigsaures Natrium unverändert bleibt. Aus dem so gereinigten Natriumsalz wird dann durch Destillation mit Schwefelsäure Essigsäure abgeschieden, welche man durch nochmalige Destillation über Kaliumchromat reinigt.

---

[1]) Vorlesungen über Bacterien von A. de Bary, 1887. Die Gährungschemie von Adolf Mayer, 1895.

Eigenschaften. Die wasserfreie Essigsäure bildet bei niedrigen Temperaturen eine blätterig krystallinische Masse, den sog. Eisessig, welche bei 16,7° zu einer scharf riechenden Flüssigkeit schmilzt, D_{20} 1,0497, die bei 118° kocht. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser. Hierbei findet anfangs eine Contraction statt; es nimmt daher das spec. Gew. zu, bis die Zusammensetzung der Lösung dem Hydrate $C_2H_4O_2+H_2O=CH_3.C(OH)_3$ entspricht: das spec. Gew. beträgt dann 1,0748 (77 bis 80 pct.) bei 15°. Bei weiterer Verdünnung nimmt das spec. Gew. wieder ab, so dass eine 43pctige Lösung dasselbe spec. Gew. besitzt, wie wasserfreie Essigsäure. Der gewöhnliche Essig ist eine 5—15pct. Essigsäure enthaltende wässerige Lösung. Essigsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele Kohlenstoffverbindungen. Auch die Halogenwasserstoffsäuren lösen sich sehr leicht in Eisessig (B. 11, 1221). Reine Essigsäure darf einen Tropfen Kaliumpermanganatlösung nicht entfärben. Essigsäure wird nachgewiesen durch Umwandlung in den flüchtigen Essigester (S. 295) beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure oder durch Umwandlung in Kakodyloxyd (S. 201).

Salze der Essigsäure, Acetate. Die Essigsäure bildet mit einem Aequivalent der Basen leicht lösliche krystallinische Salze. Mit Eisen, Aluminium, Blei und Kupfer bildet sie auch basische Salze, die in Wasser schwer löslich sind. Die Salze der Alkalien besitzen die Fähigkeit, sich mit noch einem Molecül Essigsäure zu sauren Salzen zu vereinigen, wie $C_2H_3O_2K+C_2H_4O_2$, sog. übersaures Kaliumacetat.

Essigsaures Kalium, *Kaliumacetat* $C_2H_3O_2K$, zerfliesst an der Luft und löst sich leicht in Alkohol. Uebersaures Kaliumacetat $C_2H_3O_2K+C_2H_4O_2$, F. 148°, perlmutterglänzende Blättchen. Zweifach saures Kaliumacetat $C_2H_3O_2K+2C_2H_4O_2$, F. 112°, wird bei 170° in neutrales Salz und Essigsäure zersetzt. Natriumacetat $C_2H_3O_2Na+3H_2O$, grosse rhombische Säulen, verwittert. Beim Erhitzen bleibt das wasserfreie Salz bis 310° unverändert. Ammoniumsalz $C_2H_3O_2(NH_4)$, krystallinische Masse, die beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt. Calciumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ca+H_2O$ und Baryumacetat $(C_2H_3O_2)_2Ba+H_2O$ sind in Wasser leicht löslich.

Ferroacetat $(C_2H_3O_2)_2Fe$ oxydirt sich in wässeriger Lösung leicht zu unlöslichem basischem Ferriacetat. Ferriacetat $(C_2H_3O_2)_6Fe_2$ ist nicht krystallisirbar. Beim Kochen der tiefbraunen Lösung wird alles Eisen als basisches Eisenoxydsalz gefällt. Ganz ähnlich verhält sich Aluminiumacetat. Beide Salze werden in der Färberei als Beizen verwendet, da sie sich mit der Baumwollfaser zu verbinden vermögen. Die beim Erhitzen entstehenden basischen Salze vermögen *Farbstoffe* zu binden.

Das neutrale Bleiacetat $(C_2H_3O_2)_2Pb+3H_2O$ wird durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure gewonnen und krystallisirt in glänzenden vierseitigen

Prismen, die an der Luft verwittern. Es besitzt einen süsslichen Geschmack (daher auch Bleizucker genannt) und wirkt giftig. Kocht man die wässerige Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte, so bilden sich basische Bleisalze mit verschiedenem Bleigehalt, z. B. $C_2H_3O_2PbOH$ und $C_2H_3O_2Pb{-}O{-}Pb{-}O{-}Pb{-}C_2H_3O_2$. Ihre alkalisch reagirende Lösung findet als Bleiessig Anwendung. Kohlensäure fällt aus der Lösung basische Bleicarbonate: Bleiweiss. Bleitetraacetat $(C_2H_3O_2)_4Pb$ entsteht durch Eintragen von Mennige in heissen Eisessig. Das Filtrat scheidet farblose monocline Prismen ab, die bei 175° schmelzen (B. **29**, R. 342).

Kupferacetat $(C_2H_3O_2)_2Cu + H_2O$ ist in Wasser löslich. Basische Kupfersalze kommen im Handel unter dem Namen Grünspan vor und werden durch Behandeln von Kupferplatten mit Essigsäure bei Luftzutritt gewonnen. Doppelsalze von essigsaurem und arsenigsaurem Kupfer bilden das sog. Schweinfurter Grün.

Silberacetat $C_2H_3O_2Ag$, glänzende Nadeln oder Blättchen, die in 98 Th. Wasser von 14° löslich sind.

An verschiedenen Stellen wurden die Zersetzungen der Acetate abgehandelt, es sind die folgenden:

1. Kaliumacetat liefert bei der Electrolyse: *Aethan* oder Dimethyl (S. 89).
2. Natriumacetat mit Natronkalk erhitzt liefert *Methan* (S. 87).
3. Kaliumacetat mit arseniger Säure erhitzt liefert *Kakodyloxyd* (S. 202).
4. Ammoniumacetat verliert beim Erhitzen Wasser; es entsteht *Acetamid* (S. 305).
5. Calciumacetat giebt beim Erhitzen *Aceton* (S. 240, 245).
6. Calciumacetat und Calciumformiat ergeben beim Erhitzen *Aldehyd* (S. 215).
7. Calciumacetat und die Calciumsalze höherer Fettsäuren liefern beim Erhitzen gemischte Methylalkylketone (S. 240).

Propionsäure. Buttersäuren. Valeriansäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält Schmelzpunkte (B. **29**, R. 344), Kochpunkte und specifische Gewichte der normalen Säuren und ihrer Isomeren.

Name	Formel	F.	Kp.	D.
Propionsäure, Methylessigsäure	$CH_3CH_2{-}CO_2H$	−36,5°	140°	0,9920 (18°)
n-Buttersäure, Aethylessigsäure	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	—	163°	0,9587 (20°)
Isobuttersäure, Dimethylessigsre.	$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CO_2H$	−79°	155°	0,9490 (20°)
n-Valeriansre., n-Propylessigsre.	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	−59°	186°	0,9568 (0°)
Isovaleriansre., Isopropylessigsr.	$C_3H_7.CH_2{-}CO_2H$	−51°	174°	0,9470 (0°)
Methylaethylessigsäure . . .	$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH{-}CO_2H$	—	175°	0,9410 (21°)
Trimethylessigsäure, Pivalinsre.	$(CH_3)_3.C{-}CO_2H$	+35°	163°	—

Propionsäure, *Methylessigsäure [Propansäure]* $CH_3CH_2CO_2H$, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren (S. 276):

1. Durch Oxydation von *Propylaldehyd* und *n-Propylalkohol* mit Chromsäure. 2. Durch Reduction von *Acrylsäure* (S. 322) und *Propargylsäure* (S. 331). 3. Durch Reduction von *Milchsäure* $CH_3.CH(OH).CO_2H$ und *Glycerinsäure* $CH_2(OH)CH(OH)CO_2H$. Synthetisch: 4. Aus *Aethylalkohol* durch Umwand-

lung von Jodaethyl in Cyanaethyl oder Propionitril. 5. Aus Natriumaethylat und Kohlenoxyd. 6. Aus Natriumaethyl und Kohlendioxyd. Durch Abbau: 7. Aus Methylaethyl-, Methylpropyl-, Diaethyl-keton durch Oxydation. 8. Aus Methylacetessigester mit alkoholischem Kali neben Aethylmethylketon. 9. Aus Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure beim Erhitzen.

Bemerkenswerth ist ihre Bildung durch Spaltpilzgährung aus äpfelsaurem und milchsaurem Kalk (B. **12**, 479; **17**, 1190):

Die Propionsäure wurde zuerst 1847 von Gottlieb durch Schmelzen von Rohrzucker mit Aetzkali erhalten. Den ihr von Dumas beigelegten Namen Propionsäure, abgeleitet von πρῶτος der erste, πίων fett, verdankt sie ihrer Eigenschaft, sich mit Chlorcalcium aus der wässerigen Lösung als Oel abscheiden zu lassen, sie ist die erste Säure, die im Verhalten sich den höheren Fettsäuren nähert.

Baryumsalz $(C_3H_5O_2)_2Ba + H_2O$, Prismen. Silbersalz $C_3H_5O_2Ag$, schwer löslich in Wasser.

Buttersäuren $C_4H_8O_2$. Es sind deren 2 Isomere möglich (s. o):

1. Die **normale Buttersäure**, *Aethylessigsäure [Butansäure]*, *Gährungsbuttersäure*, kommt im freien Zustande und als Glycerinester im Pflanzen- und Thierreich vor, namentlich in der Kuhbutter (bis 5 pct., neben viel Glyceriden von Palmitin-, Stearin- und Oelsäure), in der sie 1814 von Chevreul im Verlauf seiner klassischen Untersuchungen über die Fette aufgefunden wurde. Als Hexylester findet sie sich im Oele von *Heracleum giganteum*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*. In freiem Zustande ist sie in der Fleischflüssigkeit und im Schweiss beobachtet worden. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen der Fettsäuren und bildet sich bei der Buttersäure-Gährung von *Zucker*, *Stärke* und *Milchsäure* (s. d.), sowie bei der Verwesung und der Oxydation der *Eiweisskörper*.

Man gewinnt die Buttersäure gewöhnlich durch die Buttersäuregährung von Zucker oder Stärke, welche früher durch Zusatz von faulenden Substanzen, z. B. Käse, eingeleitet wurde, bei Gegenwart von CO_3Ca oder CO_3Zn zur Neutralisation der sich bildenden Säuren. Nach Fitz bewirkt man die Buttersäuregährung von Glycerin oder Stärke besser durch directe Einsaat von Spaltpilzen (Schizomyceten), namentlich von *Bacillus subtilis* und *Bacillus boocopricus* (B. **11**, 49, 53; **29**, 2726).

Die Buttersäure ist eine dicke, ranzig riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei 163° kocht. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch Salze ausgeschieden. Ihr Aethylester kocht bei 120°.

Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + H_2O$ (A. **213**, 67) bildet glänzende Blättchen und ist in der Wärme schwerer in Wasser löslich als in der Kälte (in 3,5 Th. bei 15°); die kalt gesättigte Lösung trübt sich daher beim Erwärmen (B. **30**, 2956).

2. **Isobuttersäure**, *Dimethylessigsäure [Methylpropansäure]* $(CH_3)_2CH.CO_2H$, findet sich im freien Zustande im Johannisbrode,

den Schoten von *Ceratonia siliqua*, als Octylester im Oel von *Pastinaca sativa*, als Aethylester im Crotonöl. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 276.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Isobuttersäure: *α-Oxyisobuttersäure* (s. d.), durch Einwirkung conc. Salpetersäure: *Dinitropropan* (S. 180).

Die Isobuttersäure ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, mischt sich aber nicht mit Wasser. Calciumsalz $(C_4H_7O_2)_2Ca + 5H_2O$ ist in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Valeriansäuren $C_5H_{10}O_2$. Es sind deren 4 Isomere möglich (vgl. die Zusammenstellung S. 284):

1. **Normale Valeriansäure**, *n-Propylessigsäure [Pentansäure]* $CH_3.(CH_2)_3.CO_2H$ entsteht nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen, s. S. 276.

Die gew. officinelle **Valeriansäure** oder Baldriansäure findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreich und in vielen Pflanzen, namentlich in der Baldrianwurzel von *Valeriana officinalis* und Angelicawurzel von *Angelica Archangelica* und wird aus ihnen durch Kochen mit Wasser oder Sodalösung gewonnen. Sie besteht aus einem Gemenge von *Isovaleriansäure* mit *optisch activer Methylaethylessigsäure* und ist daher auch activ. Künstlich wird ein ähnliches Gemenge durch Oxydation von Gährungsamylalkohol (S. 144) mittelst Chromsäuremischung gewonnen. Mit Wasser bildet die Valeriansäure ein Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$, das in 26,5 Th. Wasser von 15° löslich ist.

2. **Isovaleriansäure**, *Isopropylessigsäure [3-Methylbutansäure]* $(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$, ist synthetisch dargestellt worden nach einigen der allgemeinen Bildungsweisen S. 276. Sie bildet eine ölige, nach Baldrian riechende Flüssigkeit.

Durch Oxydation mit MnO_4K bildet die Isovaleriansäure *β-Oxyisovaleriansäure* $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CO_2H$. Bei der Einwirkung von conc. Salpetersäure wird ebenfalls die CH-Gruppe angegriffen unter Bildung von *Methyloxybernsteinsäure*, *β-Nitroisovaleriansäure* $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO_2H$ und *β-Dinitropropan* $(CH_3)_2C(NO_2)_2$, (B. **15**, 2324), vgl. das Verhalten von Isobuttersäure.

Ihre Salze fühlen sich, wie die aller höheren Fettsäuren, meist fettig an; in kleinen Stücken auf Wasser geworfen nehmen sie, indem sie sich auflösen, eine rotirende Bewegung an. Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba$. Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, ziemlich luftbeständige, leicht lösliche Nadeln. Das Zinksalz $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$ bildet grosse, glänzende Blätter; beim Kochen scheidet seine Lösung ein basisches Salz aus.

3. **Methylaethylessigsäure**, [*2-Methylbutansäure*] $\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!\overset{*}{C}H.CO_2H$, enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und ist daher, wie der entsprechende Alkohol (S. 144), in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification denkbar. Auf synthetischem Wege ist die optisch inactive Modification bereitet worden, die man mittelst der Brucinsalze in ihre optisch-activen Componenten zerlegt hat. Das l-Salz ist schwer löslich. Das spec. Drehungsvermögen der

optisch-activen Methylaethylessigsäuren $[\alpha]_D$ beträgt $\pm$ 17°.85′ (B. **32**, 1089). Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$. Eine *optisch active Methylaethylessigsäure* findet sich, wie oben erwähnt, neben der Isopropylessigsäure in der Baldrian- und Angelicawurzel, sowie in den Oxydationsproducten von Gährungsamylalkohol (A. **204**, 159). α-Methylaethylessigsäure ist unter den Spaltungsproducten des Convolvulin (Bd. II) gefunden worden.

4. Die Trimethylessigsäure, *Pivalinsäure* [*Dimethylpropansäure*] $(CH_3)_3C.CO_2H$, ist aus dem tertiären Butyljodid $(CH_3)_3CJ$ (S. 159) mittelst des Cyanids erhalten worden; ferner durch Oxydation von *Pinacolin* (S. 247). Sie riecht ähnlich wie Essigsäure und löst sich in 40 Theilen Wasser von 20°. Baryumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$. Calciumsalz $(C_5H_9O_2)_2Ca + 4H_2O$ (C. 1898 I, 202).

Höhere Fettsäuren.

Die folgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte und Kochpunkte der höheren Fettsäuren von 6 Kohlenstoffatomen an. Die eingeklammerten Kochpunkte sind bei 100 mm Druck bestimmt.

Name	Formel	F.	Kp.
n-Hexylsäure, n-Capronsäure	$CH_3(CH_2)_4.CO_2H$	+8°	205°
Isobutylessigsr. (B. **27**, R. 191)	$(CH_3)_2CH[CH_2]_2CO_2H$	—	198°
Sec. Butylessigs. (B. **26**, R. 931)	$(C_2H_5)(CH_3)CHCH_2CO_2H$	—	174°
Diaethylessigsäure	$(C_2H_5)_2CHCO_2H$	—	190°
Methyl-n-propylessigsäure	$(CH_3)(C_3H_7)CHCO_2H$	—	193°
Methyl-isopropylessigsäure	$(CH_3)(C_3H_7)CHCO_2H$	—	191°
Dimethylaethylessigsäure	$(CH_3)_2(C_2H_5)CCO_2H$	−14°	187°
n-Heptylsäure, Oenanthylsäure	$CH_3(CH_2)_5CO_2H$	−10,5°	223°
Methyl-n-butylessigsäure	$(CH_3)(C_4H_9)CHCO_2H$	—	210°
Aethyl-n-propylessigsäure	$(C_2H_5)(C_3H_7)CHCO_2H$	—	209°
Methyl-diaethylessigsäure	$(CH_3)(C_2H_5)_2C.CO_2H$	—	208°
n-Octylsäure, Caprylsäure	$CH_3(CH_2)_6CO_2H$	16,5°	237°
n-Nonylsäure, Pelargonsäure	$CH_3(CH_2)_7CO_2H$	12,5°	254°
Caprinsäure	$CH_3(CH_2)_8CO_2H$	31,4°	270°
n-Undecylsäure	$CH_3(CH_2)_9CO_2H$	28,5°	(212,5°)
Laurinsäure	$CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$	43,5°	(225°)
n-Tridecylsäure	$CH_3(CH_2)_{11}CO_2H$	40,5°	(236°)
Myristinsäure	$CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$	53,8°	(220,5°)
n-Pentadecansäure (B. **27**, R. 191)	$CH_3(CH_2)_{13}CO_2H$	51°	(260°)
Palmitinsäure	$CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$	62°	(278,5°)
Margarinsäure	$CH_3(CH_2)_{15}CO_2H$	59,9°	(280,5°)
Stearinsäure	$CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$	69,2°	(291°)
Di-n-octylessigsäure	$[CH_3(CH_2)_7]_2CHCO_2H$	38,5°	
Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	75°	
Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	83°	
Cerotinsäure	$C_{26}H_{52}O_2$	78°	
Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$	90°	

Von diesen Fettsäuren finden sich fast ausschliesslich die normalen mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen in den natürlichen fetten Oelen und festen Fetten, die meist aus den Glycerinestern dieser Säuren bestehen. Technisch wichtig sind die Palmitinsäure und die Stearinsäure.

Capronsäure, *n-Hexylsäure* $CH_3(CH_2)_4CO_2H$, kommt als Glycerinester in der Kuhbutter, in der Ziegenbutter und im Cocosnussöl vor; sie entsteht neben Buttersäure bei der Buttersäuregährung.

Oenanthylsäure, *n-Heptylsäure* $CH_3(CH_2)_5CO_2H$, ist als Oxydationsproduct des *Oenanthols* (S. 224) leicht zugänglich.

Caprylsäure, *n-Octylsäure* $CH_3(CH_2)_6CO_2H$, kommt als Glycerinester in der Ziegenbutter und vielen Fetten und Oelen vor; ferner findet sie sich im Weinfuselöl.

Pelargonsäure, *n-Nonylsäure* $CH_3(CH_2)_7CO_2H$, findet sich in den Blättern von *Pelargonium roseum*; sie entsteht auch durch Oxydation des im Rautenöl enthaltenen *n-Nonylmethylketons* (S. 247), der *Oelsäure* (S. 329) und durch Schmelzen der Undecylensäure mit Kali.

Caprinsäure, *n-Decylsäure* $CH_3(CH_2)_8CO_2H$, ist in der Kuhbutter, der Ziegenbutter, dem Cocosnussöl und vielen Fetten enthalten; als Amylester kommt sie im Fuselöl vor. Sie ist die erste normale, bei gewöhnlicher Temperatur feste Fettsäure.

n-**Undecylsäure**, $CH_3(CH_2)_9CO_2H$, entsteht durch Reduction der *Undecylensäure* (s. d.) aus Ricinusöl.

Laurinsäure, *n-Dodecylsäure*, $CH_3(CH_2)_{10}CO_2H$, findet sich als Glycerinester besonders in den Früchten der Lorbeeren: *Laurus nobilis* und in den Pichurimbohnen, als *Cetylester* im Wallrath.

Myristinsäure, *n-Tetradecylsäure* $CH_3(CH_2)_{12}CO_2H$, findet sich in der Muscatbutter von *Myristica moschata*, als Cetylester im Wallrath, Cocosnussöl, im Myristin (B. **18**, 2011; **19**, 1433), in den Erdmandeln (B. **22**, 1743), in der Rindergalle (B. **25**, 1829), und als freie Säure sowie als Methylester in der Iriswurzel (B. **26**, 2677).

Palmitinsäure, *n-Hexadecylsäure* $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$. Ihr Glycerinester bildet zugleich mit dem der Stearinsäure und der Oelsäure den Hauptbestandtheil der festen thierischen Fette. In grösserer Menge ist die Palmitinsäure, theilweise in freiem Zustande, im Palmöl enthalten. Als *Cetylester* bildet sie den Hauptbestandtheil des Wallrath, als *Myricylester* den Hauptbestandtheil des Bienenwachses. Am vortheilhaftesten gewinnt man sie aus dem Olivenöl, dem Glyceride der Palmitinsäure und Oelsäure, ferner aus japanischem Bienenwachs, das nur aus Palmitinsäure-glycerinester besteht (B. **21**, 2265). Künstlich erhält man sie aus Cetyl-

alkohol beim Erhitzen mit Natronkalk (S. 146, 278) auf 270°, ferner durch Schmelzen von *Oelsäure* mit Kalihydrat u. s. w.

Margarinsäure, *n-Heptadecylsäure* $CH_3(CH_2)_{15}CO_2H$, scheint nicht in den Fetten vorzukommen; man erhält sie künstlich durch Kochen von Cetylcyanid mit Kalilauge.

Stearinsäure, *n-Octodecylsäure* $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$, kommt mit Palmitinsäure und Oleïnsäure als gemischtes Glycerid in den festen thierischen Fetten, den Talgarten, vor. Ihr Name ist von στέαρ, Talg, abgeleitet.

Arachinsäure $CH_3(CH_2)_{18}CO_2H$, findet sich namentlich im Erdnussöl von *Arachis hypogaea*. Synthetisch ist sie aus Acetessigester mittelst Octodecyljodid (aus Stearylaldehyd) erhalten worden (B. **17**, R. 570). Umwandlungsproducte der Arachinsäure vgl. B. **29**, R. 852. Die aus Cacaobutter gewonnene sog. **Theobromsäure**, bei 72° schmelzend, scheint mit der Arachinsäure identisch zu sein.

Behensäure $C_{22}H_{44}O_2$ findet sich im Behenöl aus *Moringa oleïfera* und ist durch Reduction der Jodbehensäure aus Erukasäure (s. d.) erhalten worden (B. **27**, R. 577, C. 1897 II, 1101).

Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ (B. **30**, 1418) findet sich im freien Zustande im Bienenwachs neben Melissinsäure und kann demselben durch kochenden Alkohol entzogen werden. Ferner bildet sie als Cerylester den Hauptbestandtheil des chinesischen Wachses (B. **30**, 1415). Ihr Name ist von cera, Wachs, abgeleitet.

Melissinsäure $C_{30}H_{60}O_2$ entsteht aus Myricylalkohol (S. 146, 278) durch Erhitzen mit Natronkalk und bildet einen wachsartigen Körper, der bei 88° schmilzt, aber wie es scheint, ein Gemenge von zwei Säuren darstellt.

Die hier nicht erwähnten, in die Tabelle aufgenommenen Fettsäuren sind nach den allgemeinen synthetischen Bildungsweisen erhalten worden, einige werden uns später als Oxydationsproducte oder Reductionsproducte verwickelt zusammengesetzter aliphatischer Verbindungen begegnen.

Aufbau und Abbau der Fettsäuren.

Die synthetischen Bildungsweisen der Fettsäuren sind nicht alle gleich geeignet zum Aufbau derselben. Die Anwendbarkeit der Bildungsweisen 5, 6 und 7 (S. 277) beschränkt sich auf die Synthese der einfachsten Glieder der Reihe. Weit geeigneter als diese Reactionen sind für die Synthese der höheren mono- und dialkylirten Essigsäuren die auf dem Verhalten von Acetessigsäureester und Malonsäureester beruhenden Bildungsweisen 11 und 13, allein man kann der Natur der Sache nach auf diesem Wege keine trialkylirten Essigsäuren bereiten. Nur die Bildungsweise 4, die Synthese eines Säurecyanids aus dem Jodid eines Alkohols, der ein Kohlenstoffatom weniger enthält als das Cyanid und die daraus bereitete Säure, führt nicht nur zu mono- und di-, sondern auch zu trialkylirten Essigsäuren; die Nitrile der letzteren, z. B. der *Trimethylessigsäure*, der *Dimethylaethylessigsäure* und die *Diaethylmethylessigsäure*, sind aus den Jodiden der entsprechenden tertiären Alkohole erhalten worden. Die Nitrilsynthese vermittelt den Aufbau der Säuren aus den Alkoholen, und da man nach der Umwandlungsreaction 4 (S. 280) die Säuren zu Alkoholen, und primären Alkoholen reduciren kann, auch den Aufbau dieser Alkohole, Aldehyden, Körperklassen. In systematischer Weise wurden von Lieben, Rossi und Pinnecck

(A. **187**, 126), indem sie vom Methylalkohol ausgingen, die normalen Säuren und die entsprechenden Alkohole bis zur *Oenanthsäure* dargestellt nach folgendem Schema:

$CH_3OH \longrightarrow CH_3J \longrightarrow CH_3CN \longrightarrow CH_3CO_2H \longrightarrow CH_3CHO$
Methylalkohol Methyljodid Methylcyanid Essigsäure Acetaldehyd

$CH_2OH \longrightarrow CH_2J \longrightarrow CH_2CN \longrightarrow CH_2CO_2H \longrightarrow CH_2CHO$
CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 u. s. w.
Aethylalkohol Aethyljodid Aethylcyanid Propionsäure Propylaldehyd

Für den Abbau der normalen Fettsäuren kommen folgende Reactionen in Betracht. 1. Die Bildungsweise 9 (S. 278) der Carbonsäuren: Oxydation der gemischten Methyl-n-alkylketone, bei welcher die CO-Gruppe mit der Methylgruppe in Verbindung bleibt (S. 242). 2. Die Umwandlung 10 (S. 281) der Säureamide durch Brom und Alkalilauge. 3. Die Einwirkung von Jod auf Silbersalze. 4. Spaltung der durch aufeinander folgende Bromsubstitution und Bromwasserstoff-Abspaltung entstehenden Olefincarbonsäuren durch Oxydation.

1. Die erste dieser Reactionen wurde von F. Krafft in systematischer Weise zum Abbau der *Stearinsäure* bis zu normalen Fettsäuren von bekannter Constitution verwendet, woraus sich für die Stearinsäure und alle aus ihr erhaltenen niederen Homologen ebenfalls die normale Constitution ergab. Durch Destillation von *stearinsaurem Baryum* $(C_{17}H_{35}CO_2)_2Ba$ und *essigsaurem Baryum* $(CH_3CO_2)_2Ba$ entsteht *Heptadecylmethylketon* $C_{17}H_{35}COCH_3$, welches durch Oxydation in *Margarinsäure* $C_{16}H_{33}CO_2H$ und Essigsäure gespalten wird. *Margarinsaures Baryum* und essigsaures Baryum liefern *Hexadecylmethylketon* $C_{16}H_{33}.CO.CH_3$, dieses bei der Oxydation *Palmitinsäure* $C_{15}H_{31}CO_2H$ und Essigsäure u. s. w.:

$(C_{17}H_{35}COO)_2Ba \xrightarrow[\text{dest.}]{(CH_3CO_2)_2Ba} C_{17}H_{35}COCH_3 \xrightarrow{CrO_3} C_{16}H_{33}CO_2H$
Stearinsaures Baryum Margarinsäure

$(C_{16}H_{33}COO)_2Ba \longrightarrow C_{16}H_{33}COCH_3 \longrightarrow C_{15}H_{31}CO_2H$
Margarinsaures Baryum Palmitinsäure.

2. Die zweite Methode wurde von A. W. Hofmann (B. **19**, 1433) entdeckt, sie wird genauer erst bei den Säureamiden und Nitrilen abgehandelt (S. 305, 307), hier soll nur eine schematische Darstellung ihres Verlaufes gegeben werden. Die Amide der Säuren werden durch Brom und Natronlauge unter Abspaltung der CO-Gruppe als CO_2 in die nächst niederen primären Amine umgewandelt, die durch weitere Behandlung mit Brom und Natronlauge das Nitril einer um ein Kohlenstoffatom ärmeren Carbonsäure liefern, deren Amid derselben Umwandlung fähig ist. Auf diese Weise kann man die leichter zugänglichen höheren normalen Fettsäuren in die niedrigen umwandeln:

$C_{13}H_{27}CONH_2 \longrightarrow C_{13}H_{27}NH_2 \longrightarrow C_{12}H_{25}CN \longrightarrow C_{12}H_{25}CONH_2$
Myristinamid Tridecylamin Tridecylnitril Tridecylamid.

3. Einwirkung von Jod auf Silbersalze: Silberacetat liefert neben CO_2 den Essigsäuremethylester; Silbercapronat neben CO_2 den Capronsäureamylester (B. **25**, R. 581; **26**, R. 237):

$$2CH_3CO_2Ag + J_2 = CH_3CO_2CH_3 + CO_2 + 2AgJ.$$

4. Aus Valeriansäure entstehende Bromvaleriansäure gibt bei der Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Diaethylanilin oder Chinolin: Aethyl-

acrylsäure. Diese Olefinmonocarbonsäure liefert bei der Oxydation Propionsäure. (C. 1899 I, 778):

$$\underset{\text{Valeriansäure}}{CH_3CH_2.CH_2CH_2.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Aethylacrylsäure}}{CH_3.CH_2\,CH{=}CH.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Propionsäure.}}{CH_3.CH_2.CO_2H}$$

Technische Verwerthung der Fette und fetten Oele.

Die thierischen Fette, vor allen Hammeltalg und Rindertalg, deren Natur durch Chevreul's im Anfang des vorigen Jahrhunderts ausgeführte Untersuchungen aufgeklärt wurde, bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch der Glycerinester der *Palmitinsäure*, *Stearinsäure* und *Oelsäure*, die man als Palmitin, Stearin und Oleïn zu bezeichnen pflegt. Man verwendet sie zur Bereitung von Kunstbutter *(Margarine)*, zur technischen Gewinnung von Stearinkerzen, Seifen, Pflastern aus den in ihnen enthaltenen Säureresten und zur Herstellung des Glycerins, welches theilweise als solches verbraucht, theils in *Nitroglycerin* (s. d.) umgewandelt wird. Ausser den Talgarten finden als Rohstoffe noch Palmfett, Cocosnussöl und Olivenöl Verwendung.

Das sog. Stearin der Stearinkerzen besteht aus einem Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure. Zur Stearinfabrikation werden feste Fette, namentlich Rinder- und Hammeltalg, mit Kalkhydrat oder Schwefelsäure oder überhitztem Wasserdampf verseift und die abgeschiedenen freien Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf destillirt. Das gelbe, halbfeste Destillat, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleïnsäure, wird durch Pressen zwischen erwärmten Platten von der flüssigen Oelsäure befreit. Die hinterbliebene feste Masse wird dann mit etwas Wachs oder Paraffin zusammengeschmolzen, um das Krystallisiren beim Erstarren zu verhindern, und in Kerzenformen gegossen.

Verseift man die Fette mit Kali- oder Natronlauge, so entstehen Salze der Fettsäuren — die Seifen, z. B. das palmitinsaure Natrium nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Palmitin}}{\begin{array}{l}CH_2O.CO(CH_2)_{14}.CH_3\\ |\\ CHO.CO(CH_2)_{14}.CH_3\\ |\\ CH_2O.CO(CH_2)_{14}.CH_3\end{array}} + 3NaOH = \underset{\text{Glycerin}}{\begin{array}{l}CH_2OH\\ |\\ CHOH\\ |\\ CH_2OH\end{array}} + \underset{\text{palmitinsaures Natrium.}}{3CH_3(CH_2)_{14}.CO_2Na}$$

Die Natronsalze sind fest und hart (Kernseifen), während die Kalisalze weiche Massen darstellen (Schmierseifen); durch Chlornatrium lassen sich die Kaliseifen in Natronseifen überführen. In wenig Wasser lösen sich diese Alkalisalze klar auf,

durch viel Wasser erleiden sie aber eine Zersetzung, indem zum Theil Alkali und Fettsäure frei werden; es beruht hierauf und auf dem Vermögen, als emulsionsartige Auflösung fette Stoffe vom Zeuge aufzunehmen, die Wirkung der Seifen (B. **29**, 1328). Die anderen Metallsalze der Fettsäuren sind in Wasser sehr schwer oder gar nicht löslich, lösen sich aber meist in Alkohol. Die Bleisalze, welche direct durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten werden können, bilden die sog. Bleipflaster *(Emplastra)*.

Die natürlichen Fette enthalten fast stets mehrere Fettsäuren (häufig auch Oelsäure). Um die Säuren von einander zu trennen, scheidet man sie aus den Alkalisalzen mittelst Salzsäure aus und krystallisirt sie fractionirt aus Alkohol; die weniger löslichen, höheren Fettsäuren scheiden sich dabei zuerst aus. Leichter erreicht man die Trennung mittelst fractionirter Fällung. Man löst die freien Säuren in Alkohol, sättigt sie mit Ammoniak und fügt eine alkoholische Lösung von essigsaurem Magnesium hinzu. Hierbei scheidet sich zuerst das Magnesiumsalz der höheren Fettsäure aus; man filtrirt dasselbe ab und fällt die Lösung wieder mit Magnesiumacetat. Die aus den einzelnen Fractionen abgeschiedenen Säuren unterwirft man aufs Neue derselben Behandlung, bis bei weiterer Fractionirung der Schmelzpunkt der Säure unverändert bleibt — das Zeichen der Reinheit. Der Schmelzpunkt eines Gemenges zweier Fettsäuren liegt meist niedriger als die Schmelzpunkte beider Säuren (ähnlich wie bei den Metalllegirungen).

Medicinische Verwendung findet das sog. *Lanolin* oder *Wollfett*, s. d.

Abkömmlinge der Fettsäuren.

1. Ester der Fettsäuren.

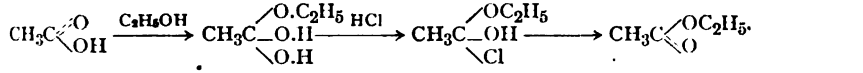
Die Ester der organischen Säuren sind in ihrem Gesammtverhalten denen der Mineralsäuren ganz ähnlich (S. 154) und entstehen nach ähnlichen Reactionen.

Bildungsweisen. 1. Durch directe Verbindung der Säuren mit Alkoholen, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

$$C_2H_3O.OH + C_2H_5.OH = C_2H_5O.C_2H_3O + H_2O.$$

Diese Umsetzung findet, wie schon erwähnt (S. 155), nur allmählich statt; sie wird durch Erhitzen beschleunigt, ist aber nie vollständig. Nimmt man ein Gemenge gleicher Aeq. Alkohol und Säure, so tritt nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand ein, wo keine Esterbildung mehr stattfindet, und das Gemenge zugleich Alkohol und Säure enthält. Es beruht dies darauf, dass die Wärmetönung der Reaction eine sehr geringe ist, und daher nach den Grundsätzen der Thermochemie, unter nur wenig modificirten Umständen, die Reaction auch in umgekehrter Weise verlaufen kann, d. h. der Ester wird durch mehr Wasser in Säure und Alkohol zerlegt, da durch die Lösung des Alkohols und der Säure in Wasser Wärme entwickelt wird. Beide Reactionen begrenzen sich gegenseitig. Durch überschüssigen Alkohol kann mehr Säure, durch überschüssige Säure mehr Alkohol in Ester umgewandelt werden. Vollständiger und schneller verläuft die Esterbildung, wenn die Reactionsproducte

dem Gemenge beständig entzogen werden. Es geschieht das entweder durch Destillation, wenn der Ester leicht flüchtig ist, oder durch Binden des entstandenen Wassers mittelst Schwefelsäure oder HCl, wodurch zugleich die positive Wärmetönung der Reaction beträchtlich erhöht wird (vgl. dagegen A. **211**, 208). Man kann sich die Wirkung des Alkohols auf die Carboxylgruppe so vorstellen, dass zunächst eine Anlagerung von Alkohol erfolgt und der Monalkylaether der Orthosäure entsteht, hierauf erfolgt die Abspaltung von Wasser. Die Salzsäure erleichtert die Wasserabspaltung, indem sie sich mit dem Monalkylaether der Orthosäure umsetzt. Das so entstehende Chlorid zerfällt von selbst in den Ester und Salzsäure (Henry, B. **10**, 2041):



Practisch ergeben sich hieraus folgende Verfahren zur Darstellung der Ester: a) Man destillirt das Gemenge der Säure oder ihres Salzes mit Alkohol und Schwefelsäure. b) Oder (bei schwer flüchtigen Estern) man löst die Säure oder ihre Salze in überschüssigem Alkohol, oder den Alkohol in der Säure, leitet unter Erwärmen HCl-Glas ein, oder fügt Schwefelsäure hinzu, und fällt mittelst Wasser den Ester. c) Die Nitrile der Säuren können unmittelbar in Ester übergeführt werden, indem man sie in Alkohol löst und HCl einleitet oder mit etwas verdünnter Schwefelsäure erhitzt (S. 308). Bei manchen Säuren erwies sich eine niedrig procentige alkoholische Salzsäure als sehr geeignetes Esterificirungsmittel (B. **28**, 3201, 3215, 3252) (vgl. Bd. II die Ester aromatischer Carbonsäuren).

Ausführliche Untersuchungen über die Esterbildung, welche für die chemische Dynamik von Bedeutung sind, wurden von Berthelot angestellt. Von der einfachen Annahme ausgehend, dass die Mengen Alkohol und Säure, welche sich in der Zeiteinheit verbinden (die Schnelligkeit der Reaction), proportional sind dem Product der reagirenden Massen, deren Menge beständig abnimmt, stellt Berthelot eine Formel auf, nach welcher die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Zeitmomente und der Grenzwerth berechnet werden können. Eine ähnliche Formel ist von van 't Hoff abgeleitet worden (B. **10**, 669); dieselbe gilt nach Guldberg-Waage und Thomsen für alle begrenzten Reactionen (B. **10**, 1023). Eine Zusammenstellung der verschiedenen bezüglichen Berechnungen s. B. **17**, 2177; **19**, 1700. In neuerer Zeit sind diese Untersuchungen über die Esterbildung von Menschutkin auf die verschiedenen homologen Reihen der Säuren und Alkohole ausgedehnt worden (A. **195**, 334; **197**, 193; B. **15**, 1445, 1572; **21**, R. 41). Danach besitzen die primären normalen Alkohole die gleiche Reactionsgeschwindigkeit mit Ausnahme des Methylalkohols, der eine grössere Reactionsfähigkeit zeigt. Die secundären Alkohole werden langsamer esterificirt und noch langsamer die tertiären Alkohole. Bei den Säuren übertrifft die Ameisensäure die Essigsäure und diese die Homologen an Anfangsgeschwindigkeit der Esterificirung, die mit wachsendem Molecül allmählich abnimmt. Die Säuren, bei welchen an der Carboxylgruppe ein primäres Alkyl steht, haben die grösste, die mit secundärem Alkyl eine kleinere und die mit tertiärem Alkyl die kleinste Anfangsgeschwindigkeit.

Ferner sind folgende Bildungsweisen bemerkenswerth: 2. Umsetzung von Alkylestern der Mineralsäuren mit den Salzen organischer Säuren.

a) Von Alkylhaloïden (J) mit Salzen (Ag) der Säuren:

$$C_2H_5J + CH_3COOAg = CH_3COOC_2H_5 + AgJ.$$

b) Von alkylschwefelsauren Salzen mit fettsauren Alkalisalzen:

$$SO_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OK\end{matrix} + CH_3COOK = CH_3COOC_2H_5 + SO_2\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}.$$

3a. Einwirkung der *Säurechloride* (S. 297) oder *Säureanhydride* (S. 299) auf Alkohole oder Alkoholate; bei Anwendung von Säureanhydriden und Alkoholen unterstützen tertiäre Basen, wie Pyridin die Reaction (C. 1901 II, 1223):

$$C_2H_5OH + CH_3COCl = CH_3COOC_2H_5 + HCl.$$
$$C_2H_5OH + (CH_3CO)_2O = CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH.$$

3b. Einwirkung von Säurechloriden auf Alkylaether und Chlorzink, so entsteht aus Aethylaether und Acetylchlorid Chloraethyl und Essigsäureaethylester (C. 1901 I, 1265).

4. Electrosynthesen von Monocarbonsäureestern s. S. 278.

Eigenschaften. Die Ester der Fettsäuren sind meist flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, die in Alkohol und Aether löslich, in Wasser aber meist unlöslich sind. Viele derselben besitzen einen angenehmen Fruchtgeruch, werden in grösserem Maassstabe technisch dargestellt und finden eine ausgedehnte Anwendung als künstliche Fruchtessenzen; durch Mengen der verschiedenen Ester lassen sich fast alle Fruchtgerüchte darstellen. Die höheren Fettsäureester finden sich in den natürlichen Wachsarten.

Ueber die Kchp. der Fettsäureester, ihre spec. Gew. und spec. Volume s. B. **14**, 1274; A. **218**, 337; **220**, 290, 319; **223**, 247.

Umwandlungen. 1. Durch Erhitzen mit Wasser werden die Fettsäureester theilweise in Alkohol und Säure gespalten. Schneller und vollständig findet diese Zerlegung »Verseifung« (S. 125, 276, 291) beim Erwärmen mit Alkalien, namentlich in alkoholischer Lösung statt:

$$C_2H_3O.OC_2H_5 + KOH = C_2H_3O.OK + C_2H_5OH.$$

Ueber die Geschwindigkeit der Verseifung durch verschiedene Basen s. A. **228**, 257; **232**, 103; B. **20**, 1634.

2. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf die Ester werden diese in Amide verwandelt (S. 302):

$$C_2H_3O.OC_2H_5 + NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_5.OH.$$

3. Beim Erhitzen mit den Halogenwasserstoffsäuren werden die Ester in Säuren und Haloïdester gespalten (A. **211**, 178):

$$C_2H_3O.OC_2H_5 + HJ = C_2H_3OOH + C_2H_5J.$$

4. Bei der Einwirkung von PCl_5 wird der extraradicale Sauerstoff durch Chlor ersetzt, und beide Radicale werden in Halogenverbindungen übergeführt. Ueber den Verlauf dieser Reaction vgl. *Oxalsäureester:*

$$C_2H_3O.O.C_2H_5 + PCl_5 = C_2H_3OCl + C_2H_5Cl + POCl_3.$$

5. Die Ester mit hohen Alkoholradicalen zerfallen beim Erhitzen oder beim Destilliren unter Druck in Fettsäuren und *Olefine* (S. 100).

Ester der Essigsäure. **Essigsäure-methylester,** *Methylacetat* $C_2H_3O_2CH_3$, Kp. 57,5°, D_0 0,9577, findet sich im rohen Holzgeist. Durch Chlor wird zuerst der Alkoholrest substituirt: $C_2H_3O_2.CH_2Cl$, Kp. 150°, $C_2H_3O_2.CHCl_2$, Kp. 148°.

Essigsäureaethylester, *Essigester* $C_2H_3O_2.C_2H_5$, Kp. 77°, F. −82°, D^0 0,9238, wird aus Essigsäure, Alkohol und Schwefelsäure technisch dargestellt; als *Aether aceticus* officinell. Er ist das Ausgangsmaterial zur Bereitung des *Acetessigesters* $CH_3.CO.CH_2CO_2C_2H_5$ (s. d.), dem einen Generator des *Antipyrins*. Durch Chlor wird der Alkoholrest angegriffen.

n-Propylester, Kp. 101°. **Isopropylester,** Kp. 91°. **n-Butylester,** Kp. 124°. **Isobutylester,** Kp. 116°. **Sec. Butylester,** Kp. 111°. **Tert. Butylester,** Kp. 96°. **n-Amylester,** Kp. 148°. **n-Propylmethylcarbinolacetat** ($CH_3CH_2CH_2(CH_3).CHOCOCH_3$, Kp. 133°. **Isopropylmethylcarbinolacetat,** Kp. 125°, zerfällt bei 200° in Amylen und Essigsäure.

Isobutylcarbinolacetat, *Essigester des Gährungsamylalkohols.* Kp. 140°, ertheilt seiner verdünnten alkoholischen Lösung den Geruch nach Birnen und findet als Birnöl (pear-oil) Anwendung.

E.-n-hexylester, Kp. 169—170°, findet sich im Oel von *Heracleum giganteum*, er riecht obstartig. **E.-n-octylester,** Kp. 207°, findet sich ebenfalls im Oel von *Heracleum giganteum*, riecht nach Apfelsinen. Höhere Essigsäureester s. A. **233**, 260. **Allylester,** Kp. 98—100°.

Orthoessigsäureester $CH_3C(OC_2H_5)_3$, Kp. 132°, entsteht beim Erwärmen von α-*Trichloraethan* oder *Methylchloroform* CH_3CCl_3 (S. 111) mit Natriumaethylat in aetherischer Lösung.

Ferner haben wir in den Additionsproducten der Aldehyde und Essigsäureanhydrid die Essigester (S. 218) der in freiem Zustand nicht existenzfähigen Glycole kennen gelernt, als deren Anhydride man die Aldehyde auffassen kann.

Bei den mehrsäurigen Alkoholen werden später stets ihre Essigester beschrieben, aus deren Verseifung man einen Rückschluss auf die Zahl der in dem Alkohol vorhandenen Hydroxylgruppen ziehen kann.

Ester der Propionsäure. **Methylester,** Kp. 79,5°. **Aethylester,** Kp. 98,8°. **n-Propylester,** Kp. 122°. **Isobutylester,** Kp. 137°. **Isoamylester,** Kp. 160°, riecht ähnlich wie Ananas, vgl. A. **233**, 253.

Ester der n-Buttersäure. **Methylester,** Kp. 102,3°, riecht nach Reinetten. **Aethylester,** Kp. 120,9°, riecht ananasartig, wird zur künstlichen *Rumfabrikation* verwendet, seine alkoholische Lösung bildet das künstliche Ananasöl *(pineapple oil)*. **n-Propylester,** Kp. 143°, **Isopropylester,** Kp. 128°, **Isobutylester,** Kp. 157°. **Isoamylester,** Kp. 178°, riecht nach Birnen. **n-Hexylester,** Kp. 205° und **n-Octylester,** Kp. 244—245°, finden sich im Oel der Früchte von *Heracleum giganteum*, letzterer auch im Oel der reifen Früchte von *Pastinaca sativa* (A. **168**, 193; **166**, 80; **233**, 272).

Ester der Isobuttersäure. **Methylester**, Kp. 92,3°. **Aethylester** Kp. 110°. **n-Propylester**, Kp. 135° (A. **218**, 334).

Ester der Valeriansäuren. **n-V.-aethylester**, Kp. 144° (A. **233**, 274). **i-V.-aethylester**, Kp. 135°. **i-V.-isoamylester**, Kp. 194°. **Methylaethylessigsäureaethylester**, Kp. 133,5° (A. **195**, 120). **Trimethylessigsäureaethylester**, Kp. 118° (A. **173**, 372).

Ester der Hexylsäuren. **n-H.-aethylester**, Kp. 167°. **Isobutylessigsäure-aethylester**, Kp. 161°.

n-Heptylsäureaethylester, Kp. 187—188°. **n-Octylsäureaethylester**, Kp. 207—208° (A. **233**, 282). **n-Nonylsäureaethylester**, Kp. 227—228°. **n-Caprinsäure-aethylester**, Kp. 243—245°. **n-Caprinsäure-isoamylester** kocht nicht unzersetzt bei 275—290°; Hauptbestandtheil des Weinfuselöls.

Laurinsäure-aethylester, Kp. 269°. **Myristinsäure-aethylester**, F. 10—11°, Kp. 295°.

Wallrath und die Wachsarten.

Einige hochmoleculare Ester kommen fertig gebildet im Wallrath und in den Wachsarten vor, wie schon mehrfach bei den betreffenden Alkoholen und Säuren erwähnt wurde. Die Wachsarten unterscheiden sich von den Fetten dadurch, dass sie aus Estern hochmolecularer einsäuriger Alkohole bestehen, während die Fette aus Estern des dreisäurigen Alkohols: Glycerins bestehen. Der Wallrath gehört zu den Wachsarten.

Der **Wallrath**, *Cetaceum*, *Sperma Ceti*, findet sich in dem Oele der Schädelknochen der Wale, namentlich des *Physeter macrocephalus* und scheidet sich beim Stehen und Abkühlen als weisse krystallinische Masse aus, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Er besteht aus **Palmitinsäure-cetylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{16}H_{33}$, der aus heissem Alkohol in wachsglänzenden Nadeln oder Blättern krystallisirt und bei 49° schmilzt. Im Vacuum ist er unzersetzt flüchtig; unter Druck destillirt, zerfällt er in *Hexadecylen* und *Palmitinsäure*. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt er in *Palmitinsäure* (S. 288) und *Cetylalkohol* (S. 146).

Die **Wachsarten.** Das gew. Bienenwachs besteht aus einem Gemenge von Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ mit **Palmitinsäure-myricylester** $C_{16}H_{31}O_2.C_{30}H_{61}$. Beim Kochen des Wachses mit Alkohol wird die Cerotinsäure: Cerin extrahirt, während der Ester: Myricin hinterbleibt (A. **224**, 225). Ueber andere Bestandtheile des Bienenwachses s. A. **235**, 106.

Das Carnaubawachs, aus den Blättern des Carnaubabaumes, schmilzt bei 83° und enthält freien Cerylalkohol und verschiedene Säureester (A. **228**, 283).

Das chinesische Wachs oder Insecten-Wachs, von Coccus ceriferus Fabr. auf der chinesischen Esche *Fraxinus chinensis* erzeugt, besteht hauptsächlich aus **Cerotinsäure-cerylester**, $C_{26}H_{51}O_2.C_{26}H_{53}$, F. 81°. Durch alkoholisches Kali wird es in Cerotinsäure und Cerylalkohol zerlegt.

2. Säurehaloïde oder Haloïdanhydride der Fettsäuren.

Unter Haloïdanhydriden der Säuren oder Säurehaloïden versteht man die Verbindungen, welche durch Ersetzung des Hydroxyls der Säuren durch Halogene entstehen; sie sind die Halogenverbindungen der Säureradicale (S. 256). Man nennt sie Haloïdanhydride, weil man sie als gemischte Anhydride (S. 299) der Fettsäuren und der Halogenwasserstoffsäuren auffassen kann, entsprechend der Bildungsweise 1. der Säurechloride.

Säurechloride. 1. Aus Fettsäure und Chlorwasserstoff mit P_2O_5:

$$CH_3COOH + HCl \xrightarrow{P_2O_5} CH_3COCl + H_2O.$$

2. Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von Säurenitril und Carbonsäure oder Carbonsäureanhydrid bei 0^0 neben dem salzsauren Amid der Säure (B. **29**, R. 87).

$$CH_3CN + CH_3COOH + 2HCl = CH_3CONH_2.HCl + CH_3COCl.$$

3. Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyde:

$$CH_3COH + Cl_2 = CH_3COCl + HCl.$$

Weit wichtiger ist die Bildungsweise: 4. Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Säuren oder Salze, entsprechend der Bildung der Alkylhaloïde aus den Alkoholen (S. 157):

a) $CH_3COOH + PCl_5 = CH_3COCl + POCl_3 + HCl,$
b) $3CH_3COOH + PCl_3 = 3CH_3COCl + PO_3H_3,$
c) $2CH_3.COONa + POCl_3 = 2CH_3COCl + PO_3Na + NaCl.$

Im letzteren Falle entsteht bei Anwendung eines Ueberschusses von fettsaurem Salz das Anhydrid der Fettsäure (S. 299). Die Einwirkung besonders auf die Salze ist sehr heftig.

5. In ähnlicher Weise wie die Phosphorchloride wirkt auch Kohlenoxychlorid, Thionylchlorid (siehe Malonylchlorid und C. 1901 II, 527) auf die freien Säuren und ihre Salze, sowie p-Toluolsulfochlorid auf die Salze (C. 1901 II, 518), indem Säurechloride und Säureanhydride gebildet werden, ein Verfahren, das zu fabrikmässiger Darstellung derselben Anwendung gefunden hat (B. **17**, 1285; **21**, 1267):

$$C_2H_3O.OH + COCl_2 = C_2H_3OCl + CO_2 + HCl.$$

6. Durch Einwirkung von Phosgen auf Zinkalkyle entstehen ebenfalls Säurechloride (S. 277).

Geschichte. Das erste Säurechlorid erhielten Liebig und Wöhler 1832 beim Behandeln von *Benzaldehyd* C_6H_5COH mit Chlor, es war das Benzoylchlorid C_6H_5COCl, das Chlorid der einfachsten aromatischen Säure, der Benzoësäure. 1846 entdeckte Cahours die Bildungsweise aromatischer Säurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monocarbonsäuren. 1851 stellte Gerhardt (A. **87**, 63) durch Behandlung von Natriumacetat mit Phosphoroxychlorid zuerst das Acetylchlorid dar.

Säurebromide. 1. In ähnlicher Weise wie die Chlorverbindungen des Phosphors wirken seine Bromverbindungen auf die Fettsäuren oder ihre Salze. Anstatt fertigen Bromphosphors kann man auch ein Gemenge von Phosphor (amorphem) und Brom zur Anwendung bringen.

2. Eine sehr merkwürdige Reaction führt von einigen Bromderivaten des Aethylens zu Bromiden gebromter Essigsäuren durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, wobei eine intramoleculare Atomverschiebung (S. 50) stattfindet (B. **18**, 1980; **21**, 3356; C. 1898 II, 702):

uns. Dibromaethylen $CH_2{=}CBr_2 \xrightarrow{O} CH_2Br.COBr$ Bromacetylbromid

Tribromaethylen $CHBr{=}CBr_2 \xrightarrow{O} CHBr_2.COBr$ Dibromacetylbromid.

Säurejodide. Die Jodide der Säureradicale können nicht aus den Säuren, wohl aber aus den Säureanhydriden, durch Einwirkung von Jodphosphor, sowie aus Säurechloriden mit Jodcalcium gewonnen werden

Säurefluoride. **Acetylfluorid**, ein Phosgen-ähnlich riechendes Gas, entsteht aus Acetylchlorid mit AgFl oder $AsFl_3$. Am besten lässt man auf wasserfreies Zinkfluorid Säurechloride einwirken. **Propionylfluorid** CH_3CH_2COFl, Kp. 44° (C. 1897 I, 1090).

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Haloïdanhydride der Säuren sind stechend riechende Flüssigkeiten, welche an der Luft rauchen. Sie sind schwerer als Wasser, sinken darin unter und zersetzen sich damit 1. schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von *Carbonsäuren* und Halogenwasserstoffsäuren. Die Reaction ist um so energischer, je leichter die entsprechende Säure in Wasser löslich ist.

Aehnlich reagiren die Säurechloride auf viele andere Körper. 2. Mit den Alkoholen oder den Alkoholaten bilden sie die zusammengesetzten Aether oder *Ester* (S. 294) 3. Bei der Einwirkung auf Salze oder die freien Monocarbonsäuren entstehen die *Anhydride der Säuren* (S. 299). 4. Mit Ammoniak entstehen die *Säureamide* (S. 303) u. s. w.

5. Durch Natriumamalgam, oder besser Natrium und Oxalsäure (B. **2**, 98) können die Säurechloride in *Aldehyde* (S. 215) übergeführt werden, die durch weitere Reduction primäre Alkohole liefern (S. 125). 6. Durch Einwirkung der Zinkalkyle auf die Säurechloride entstehen *Ketone* (S. 240) und *tertiäre Alkohole* (S. 126). 7. Durch Einwirkung von Cyansilber gehen sie in die sog. *Säurecyanide* über, die als Nitrile der α-Ketoncarbonsäuren im Anschluss an diese Säuren beschrieben werden. 8. Di- und Polycarbonsäuren, welche die Fähigkeit haben, Anhydride zu bilden, gehen bei der Behandlung mit Säurechloriden, besonders mit Acetylchlorid, in ihre Anhydride über.

Acetylchlorid *[Aethanoylchlorid]* CH_3COCl, Kp. 55°. Es entsteht nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride und wird dargestellt durch Einwirkung von PCl_3 (2 Th.) auf Essigsäure (3 Th.) oder von $POCl_3$ (2 Mol.) auf Essigsäure (3 Mol.), so lange noch Salzsäure entweicht, und darauffolgende Destillation

(A. **175**, 378). Zur Reinigung destillirt man das Chloracetyl nochmals über wenig trockenes Natriumacetat. Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, D_0 1,130. Mit Wasser zersetzt es sich sehr energisch. Umwandlungen s. o. Durch Chlor wird es in Chlorsubstitutionsproducte übergeführt, in Chloride der Chloressigsäuren (S. 313). Vgl. Acetylaceton.

Acetylbromid, Kp. 81°. **Acetyljodid**, Kp. 108°. **Propionylchlorid** CH_3CH_2COCl, Kp. 80°. **P.-bromid**, Kp. 104°. **P.-jodid**, Kp. 127°. **n-Butyrylchlorid** $CH_3(CH_2)_2COCl$, Kp. 101°, gibt mit Al_2Cl_6: Triaethylphloroglucin (B. **27**. R. 507). **n-B.-bromid**, Kp. 128°. **n-B.-jodid**, Kp. 146°. **Isobutyrylchlorid** $(CH_3)_2CHCOCl$, Kp. 92°. **Isob.-bromid**, Kp. 116° **n-Valerylchlorid** Kp. 127°. **Isovalerylchlorid** $(CH_3)_2CHCH_2COCl$, Kp. 114°. **Isov.-bromid**, Kp. 143°. **Isov.-jodid**, Kp. 168°. **Trimethylessigsäurechlorid** $(CH_3)_3C.COCl$, Kp. 105°. **n-Capronsäurechlorid** $CH_3(CH_2)_4COCl$, Kp. 146°. **Diaethylacetylchlorid** $(C_2H_5)_2CHCOCl$, Kp. 135°. **Dimethylaethylessigsäurechlorid** $(CH_3)_2(C_2H_5)C.COCl$, Kp. 132°.

Ueber die Chloride höherer Fettsäuren s. B. **17**, 1378; **19**, 2982; **28**, 2384.

Die Kochpunkte der normalen Säurechloride zeigen eine Zunahme von jedem Glied zum zweitfolgenden von 48°, wobei der Unterschied der Kochpunkte zweier aufeinander folgender Chloride von der geraden zur ungeraden Kohlenstoffatomzahl etwa 28°, von der ungeraden zu der darauf folgenden geraden Kohlenstoffatomzahl etwa 20° beträgt (C. 1899 I, 968).

8. Säureanhydride, Acyloxyde.

Die Säureanhydride sind die Oxyde der Säureradicale. In den Anhydriden der einbasischen Säuren sind zwei Säureradicale durch ein Sauerstoffatom verbunden; sie entsprechen den Oxyden der einwerthigen Alkoholradicale — den Aethern.

Die einfachen Anhydride, welche zwei gleiche Radicale enthalten, sind meist unzersetzt destillirbar, während die gemischten Anhydride, mit zwei verschiedenen Radicalen, bei der Destillation in zwei einfache Anhydride zerfallen:

$$2\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_9O\end{matrix}\!\!>\!O = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\!\!>\!O.$$

Man scheidet sie daher aus dem Reactionsproduct nicht durch Destillation, sondern durch Extraction mit Aether ab. Unter vermindertem Druck ist dagegen das Formylacetyloxyd $HCO.O.CO.CH_3$ unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1a. Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die wasserfreien Salze, namentlich die Alkalisalze, der Säuren:

$$C_2H_3O.OK + C_2H_3O.Cl = \begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O + KCl.$$

1b. Die Anhydride der höheren Fettsäuren können auch durch Einwirkung von Acetylchlorid (B. **10**, 1881) oder Essigsäureanhydrid auf die freien Säuren gewonnen werden (A. **226**, 12; C. 1899 I, 1070), in letzterem Falle sind auch gemischte Säureanhydride erhalten worden. Die Einwirkung des Chlorides auf die freie Carbonsäure kann man durch eine tertiäre Base Pyridin, Chinolin,

Triaethylamin erleichtern, deren Chlorhydrat durch Salzsäureabspaltung neben dem Säureanhydrid entsteht (B. **34**, 2070; C. 1901 II, 543).

2. Einwirkung von Phosphoroxychlorid (1 Mol.) auf die trockenen Alkalisalze der Säuren (4 Mol.). Das zunächst gebildete Säurechlorid wirkt sogleich auf überschüssiges Salz ein wie bei Bildungsweise 1:

I. Phase: $2C_2H_3O.OK + POCl_3 = 2C_2H_3O.Cl + PO_3K + KCl.$
II. Phase: $C_2H_3O.OK + C_2H_3OCl = (C_2H_3O)_2O + KCl.$

3. Aehnlich wie $POCl_3$ wirkt auch Phosgen $COCl_2$, wobei zugleich Säurechloride gebildet werden (S. 297).

4. Eine directe Umwandlung der Säurechloride in Säureanhydride erfolgt bei ihrer Einwirkung auf wasserfreie Oxalsäure (A. **226**, 14):

$$2C_2H_3OCl + C_2O_4H_2 = (C_2H_3O)_2O + 2HCl + CO_2 + CO.$$

Geschichte. Die Säureanhydride wurden 1851 von Charles Gerhardt entdeckt. Auf die Bedeutung dieser Entdeckung für die *Typentheorie* wurde schon in der Einleitung hingewiesen (S. 24).

Eigenschaften und Verhalten. Die Säureanhydride sind flüssige oder feste Körper von neutraler Reaction, die in Aether löslich sind. Ihr Kochpunkt liegt höher als derjenige der zugehörigen Säure. 1. Durch Wasseraufnahme gehen sie in die freien Säuren über:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O = 2CH_3COOH.$$

2. Mit Alkoholen bilden sie Ester:

$$(CH_3CO)_2O + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + CH_3COOH.$$

3. Mit NH_3 und primären und secundären Aminen geben sie Amide und Ammoniumsalze:

$$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3COONH_4.$$

4. Mit HCl, HBr, HJ erhitzt zerfallen sie in Säurehaloïde und freie Säure:

$$(CH_3CO)_2O + HCl = CH_3COCl + CH_3COOH.$$

5. Durch Cl_2 werden sie in Säurechloride und gechlorte Säuren verwandelt:

$$(CH_3CO)_2O + Cl_2 = CH_3COCl + Cl.CH_2.COOH.$$

6. Durch Natriumamalgam werden die Anhydride in Aldehyde und primäre Alkohole umgewandelt.

7. An Aldehyde addiren sich die Anhydride zu Estern.

Einfache Säureanhydride, Essigsäureanhydrid *[Aethansäureanhydrid]* $(CH_3CO)_2O$, Kp. 137°, ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit, D_{20} 1,073.

Man stellt es durch Destillation eines Gemenges von wasserfreiem Natriumacetat (3 Th.) mit $POCl_3$ (1 Th.), oder des Reactionsproductes von gleichen Theilen Acetylchlorid und Natriumacetat dar.

Propionsäureanhydrid $(C_3H_5O)_2O$, Kp. 168°. **Buttersäureanh.**, Kp. 192°. **Isobuttersäureanh.**, Kp. 181,5°. **n-Capronsäureanh.** kocht bei 242° unt. Zers. **Oenanthsäureanh.**, F. 17°, Kp.$_{15}$ 164°. **n-Octylsäureanh.**, F. —1°, Kp.$_{15}$ 186°. **Pelargonsäureanh.**, F. 16°, Kp.$_{15}$ 207°. **Palmitinsäureanh.**, F. 64°. **Stearinsäureanh.**, F. 71—77° (C. 1899 I, 1070; B. **33**, 3576).

Gemischte Säureanhydride: **Acetylformyloxyd** $HCO.O.COCH_3$, Kp$_{18}$. 29°, kocht bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung. Es entsteht durch Vermischen von Ameisensäure und Essigsäureanhydrid in der Kälte. Ebenso wurden höhere homologe Acylformyloxyde erhalten. Mit Chinolin behandelt, entwickeln sie CO, mit Alkoholen geben sie Formylester (Béhal C. 1900 II, 750). Ueber andere gemischte Säureanhydride s. B. **34**, 168.

4. Säurehyperoxyde.

Die Hyperoxyde der Säureradicale entstehen beim Erwärmen der Chloride oder der Anhydride in aetherischer Lösung mit Baryumhyperoxyd (Brodie, Pogg. Ann. **121**, 382) oder durch Einwirkung der eiskalten Chloride auf Natriumsuperoxydhydrat (B. **33**, 1043), oder durch Umsetzung von reinem Wasserstoffsuperoxyd mit Essigsäureanhydrid (A. **298**, 288):

$$2C_2H_3O.Cl + BaO_2 = (C_2H_3O)_2O_2 + BaCl_2.$$

Diacetylhyperoxyd, F. 30°, Kp.$_{21}$ 63°, riecht scharf, stechend wie Ozon; es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es ist sehr unbeständig, wirkt stark oxydirend, scheidet Jod aus KJ-Lösung aus und entfärbt Indigolösung. Im Sonnenlicht wird es zersetzt; beim Erwärmen explodirt es heftig. Durch Barytwasser wird es zerlegt unter Bildung von Baryumacetat und Baryumhyperoxyd.

5. Thiosäuren.

Denkt man sich den Sauerstoff einer Monocarbonsäure durch Schwefel ersetzt, so sind drei Fälle möglich:

1. R'.CO.SH Thiosäuren [*Thiolsäuren*].
2. R'.CS.OH Thionsäuren, vgl. Thioamide.
3. R'.CS.SH Dithionsäuren [*Thionthiolsäuren*].

Aliphatische Säuren nur der ersten Art sind bekannt. Die erste Thiosäure, die Thiacetsäure CH_3COSH, ist von Kekulé (A. **90**, 309) durch Einwirkung von *Phosphorpentasulfid* auf Essigsäure erhalten worden, zweckmässig mischt man das P_2S_5 mit dem halben Gewicht grober Glasscherben:

$$5C_2H_3O.OH + P_2S_5 = 5C_2H_3O.SH + P_2O_5.$$

In analoger Weise werden aus den Säureanhydriden durch Phosphorsulfid die Thioanhydride gebildet. Die Thiosäuren entstehen auch durch Einwirkung der Säurechloride auf Kaliumsulfhydrat.

Die widerlich riechenden Thiosäuren entsprechen den Thioalkoholen oder Mercaptanen (S. 167), ihre Sulfanhydride den Säureanhydriden und den einfachen Sulfiden, ihre Disulfide den Hyperoxyden und Alkyldisulfiden:

$CH_3.CH_2SH$	CH_3COSH	CH_3COOH
Aethylmercaptan	Thiacetsäure	Essigsäure
$(CH_3CH_2)_2S$.	$(CH_3CO)_2S$	$(CH_3CO)_2O$
Aethylsulfid	Thiacetsäureanhydrid	Essigsäureanhydrid
$(CH_3CH_2)_2S_2$	$(CH_3CO)_2S_2$	$(CH_3CO)_2O_2$
Aethyldisulfid	Acetyldisulfid	Acetylhyperoxyd.

Die Ester der Thiosäuren entstehen aus den Salzen der letzteren durch Einwirkung von Alkylhaloïden, und durch Umsetzung von Säurechloriden mit Mercaptanen oder Mercaptiden. Ferner werden sie durch Zersetzung der alkylirten Isothioacetanilide mittelst verdünnter Salzsäure gebildet:

$$CH_3.C\begin{matrix}S.C_2H_5\\ \diagdown N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O = CH_3.CO.S.C_2H_5 + NH_2.C_6H_5$$

Aethylisothioacetanilid — Thioessigsäureester — Anilin.

Durch conc. Kalilauge werden die Ester in Fettsäuren und Mercaptane gespalten.

Thiacetsäure, *Thioessigsäure* CH_3COSH ist eine farblose, bei 93° kochende Flüssigkeit, D_{10} 1,074. Sie riecht nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff, und ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether. Die Thiacetsäure ist als geeigneter Ersatz für Schwefelwasserstoff bei der Analyse empfohlen worden (C. 1901 I, 1148), ferner ist sie geeignet, um Amine zu acetyliren (B. **35**, 110). Das Bleisalz $(C_2H_3O.S)_2Pb$ krystallisirt in feinen Nadeln und zersetzt sich leicht unter Bildung von Schwefelblei (C. 1897 I, 1090; II, 770). Der Aethylester $C_2H_3O.S.C_2H_5$ kocht bei 115°.

Erhitzt man Thiacetsäure mit Chlorzink, so geht sie in **Tetraaethenylhexasulfid** $(CH_3C)_4S_6$, F. 224°, über (B. **34**, 204).

Acetylsulfid $(C_2H_3O)_2S$ ist ein schweres, in Wasser unlösliches gelbes Oel, das bei 157° kocht. Durch Wasser wird es allmählich in Essigsäure und Thioessigsäure zerlegt (B. **24**, 3548, 4251).

Acetyldisulfid $(C_2H_3O)_2S_2$ entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Kaliumdisulfid oder von Jod auf die Salze der Thiosäure.

6. Säureamide.

Die Säureamide entsprechen den Alkylaminen. Der Wasserstoff des Ammoniaks kann durch Säureradicale vertreten werden unter Bildung primärer, secundärer und tertiärer Säureamide:

$CH_3CO.NH_2$ — Acetamid (primär); $(CH_3CO)_2NH$ — Diacetamid (secundär); $(CH_3CO)_3N$ — Triacetamid (tertiär).

Mit den primären Säureamiden würden die den Imidoaethern (S. 310) entsprechenden Oxyverbindungen der Form $R'.C\begin{matrix}OH\\ \diagdown NH\end{matrix}$ isomer sein. Man hat für das Benzamid (Bd. II) in der That neben der Formel $C_6H_5.C\begin{matrix}O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$ auch die Formel $C_6H_5C\begin{matrix}OH\\ \diagdown NH\end{matrix}$ in's Auge gefasst, da das Benzamidsilber mit Jodaethyl den Benzimidoaethylaether $C_6H_5.C\begin{matrix}OC_2H_5\\ \diagdown NH\end{matrix}$ gibt. Allein das Benzamidnatrium, bei dem das Metallatom sehr wahrscheinlich am Sauerstoff steht, das sich also von der Isoimidformel ableitet, gibt mit Jodaethyl das am Stickstoff aethylirte Benzamid (C. 1900 I, 1070; B. **34**, 1614). Aus der Constitution des Salzes kann man bei dem Benzamid ebensowenig einen Schluss auf die Constitution ableiten, wie bei dem Acetessigester, den Nitroparaffinen und ähnlichen Verbindungen. Das dem bekannten Glycolsäureamid entsprechende Isomere, das man als Glycolsäureimidohydrin auffasste, besitzt die verdoppelte Formel (B. **34**, 3142).

Ebenso wie im Ammoniak kann auch der Wasserstoff der primären und secundären Alkylamine durch Säurereste vertreten werden, wodurch gemischte Amide entstehen.

Allgemeine Bildungsweisen. 1. Durch trockene Destillation, besser durch Erhitzen auf etwa 230° (B. **15**, 979) der Ammoniumsalze der Fettsäuren (Kündig, 1858. Zuerst wurde diese Methode 1830 von Dumas bei dem Ammoniumoxalat zur Anwendung gebracht und so *Oxamid* erhalten):

$$CH_3CO.ONH_4 = CH_3CONH_2 + H_2O$$
Ammoniumacetat Acetamid.

Anstatt der Ammoniumsalze kann man auch ein Gemenge von Natriumsalz und Chlorammonium anwenden. Ueber die Geschwindigkeit und Grenzen der Säureamidbildung s. B. **17**, 848.

2 Durch Einwirkung von Ammoniak, primären und secundären Aminen auf Ester (1834 erhielt Liebig auf diese Weise aus Oxalaether: Oxamid):

$$CH_3COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3CONH_2 + C_2H_5OH$$
$$CH_3COOC_2H_5 + NH_2C_2H_5 = CH_3CONHC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Die Reaction findet, besonders bei in Wasser löslicheren Estern, schon in der Kälte statt, sonst erhitzt man mit wässerigem oder besser alkoholischem Ammoniak. Die Reaction gehört zu den sog. umkehrbaren, indem durch Einwirkung von Alkoholen auf Säureamide: Ester und Ammoniak gebildet werden (B. **22**, 24).

2. Durch Einwirkung a) der Säurehaloïde, b) der Säureanhydride auf Ammoniak, primäre und secundäre Alkylamine. (Dieses Verfahren wurde zuerst von Liebig und Wöhler 1832 verwendet, um aus Benzoylchlorid das Amid der Benzoësäure darzustellen.)

3a. $$CH_3COCl + 2NH_3 = \underset{\text{Acetamid}}{CH_3CONH_2} + NH_4Cl$$

$$CH_3COCl + 2NH_2C_2H_5 = \underset{\text{Aethylacetamid}}{CH_3CONH.C_2H_5} + N(C_2H_5)H_3Cl$$

$$CH_3COCl + 2NH(C_2H_5)_2 = \underset{\text{Diaethylacetamid.}}{CH_3CON(C_2H_5)_2} + N(C_2H_5)_2H_2Cl$$

Die Reaction eignet sich besonders für die Gewinnung der Amide der höheren Fettsäuren (B. **15**, 1728).

3b. $$(CH_3CO)_2O + 2NH_3 = CH_3CONH_2 + CH_3CO_2NH_4$$
$$(CH_3CO)_2O + 2NH_2C_2H_5 = CH_3CONHC_2H_5 + CH_3CO_2NH_3C_2H_5.$$

4 Durch Addition von Wasser zu den Säurenitrilen (S. 308):

$$CH_3CN + H_2O\ (180^0) = CH_3CONH_2.$$

Die Anlagerung von Wasser an das Alkylcyanid erfolgt häufig durch Einwirkung conc. Salzsäure in der Kälte oder durch Mengen des Nitrils mit Eisessig und conc. Schwefelsäure (B. **10**, 1061). Auch durch Wasserstoff superoxyd in alkalischer Lösung werden die Nitrile unter Entwicklung von

Sauerstoff in Amide verwandelt (B. **18**, 355). Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Nitril und Fettsäure s. 2. Bildung der Säurechloride.

5. Durch Destillation der Fettsäuren mit Rhodankalium:

$$2C_2H_3O.OH + CN.SK = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.OK + COS.$$

Zweckmässiger ist es, das Gemenge bloss zu erhitzen (B. **16**, 2291; **15**, 978). Zur Darstellung von Acetamid kocht man einige Tage lang Eisessig und Rhodanammonium. Die aromatischen Säuren geben bei dieser Reaction Nitrile.

6. Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Carbylamine* (S. 272):

$$2CH_3COOH + C{:}N.CH_3 = HCONHCH_3 + (CH_3CO)_2O.$$
Methylformamid.

7. Durch Einwirkung von Fettsäuren auf *Isocyansäureester* (s. d.):

$$CH_3COOH + CON.C_2H_5 = CH_3CONHC_2H_5 + CO_2.$$

Secundäre und **tertiäre Amide** gewinnt man **1.** durch Erhitzen der primären Säureamide (B. **23**, 2394), Alkylcyanide oder Säurenitrile mit Säureanhydriden oder Fettsäuren auf 200°:

$$CH_3CONH_2 + (CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_2NH + CH_3COOH$$
$$CH_3CN + CH_3COOH = (CH_3CO)_2NH$$
Diacetamid
$$CH_3CN + (CH_3CO)_2O = (CH_3CO)_3N$$
Triacetamid.

Diacetamid entsteht auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetamid in Benzollösung (C. 1901 I, 678).

2. Die secundären Amide entstehen auch durch Erhitzen der primären Amide mit trockenem Chlorwasserstoff:

$$2C_2H_3O.NH_2 + HCl = (C_2H_3O)_2NH + NH_4Cl$$
Diacetamid.

3. Gemischte secundäre Amide entstehen ferner bei der Zusammenwirkung der *Isocyansäureester* mit Säureanhydriden:

$$CO{:}N.C_2H_5 + (C_2H_3O)_2O = (C_2H_3O)_2N.C_2H_5 + CO_2$$
Aethyldiacetamid.

Eigenschaften und Verhalten. Die Amide der Fettsäuren sind meist feste, krystallinische Körper, die sich in Alkohol und Aether lösen. Die niederen Glieder sind auch in Wasser löslich und destilliren unzersetzt. Da sie die basische Amidgruppe enthalten, so vermögen sie direct mit Säuren salzartige Verbindungen zu bilden: wie $C_2H_3O.NH_2.NO_3H$ und $(CH_3CO.NH_2)_2.HCl$, welche indessen wenig beständig sind, indem durch das Säureradical die basische Natur der Amidgruppe stark abgeschwächt ist. Andrerseits hat durch das Säureradical die Amidgruppe die Fähigkeit erlangt, ein Wasserstoffatom gegen Metalle, z. B. Quecksilber oder Natrium (B. **23**, 3037), auszutauschen und so Metallverbindungen zu geben, wie Quecksilberacetamid $(CH_3.CO.NH)_2Hg$, welche den Salzen der Isocyansäure CO:NH und der Imide zweibasischer Säuren zu vergleichen sind.

Die Bindung der Amidgruppe mit der Gruppe CO in den Säureradicalen ist nur eine schwache im Vergleich zu der Bindung mit den Alkylen in den Aminen. Die Säureamide gehen daher leicht unter Wasseraufnahme in Ammoniumsalze oder Säuren und Ammoniak über. Es findet dies schon 1. beim Erhitzen mit *Wasser* statt, leichter beim Kochen mit *Alkalien* oder *Säuren*, eine Reaction, die man häufig auch als Verseifung (S. 276) bezeichnet:

$$CH_3.CO.NH_2 + H_2O = CH_3.CO.OH + NH_3.$$

Schwer verseifbare Säureamide löst man in concentrirter Schwefelsäure und versetzt in der Kälte mit Natriumnitrit (B. **28**, 2783).

2. Aehnlich den primären Aminen werden auch die primären Amide durch salpetrige Säure zersetzt (S. 189):

$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

3. Bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge auf die primären Säureamide entstehen Bromamide (B. **15**, 407, 752):

$$C_2H_3O.NH_2 + Br_2 = C_2H_3O.NHBr + HBr,$$

welche weiter Amine bilden (S. 185). 4. Beim Erwärmen mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Phosphorchlorid verlieren sie ein Molecül Wasser und gehen in *Nitrile* oder *Alkylcyanide* über:

$$CH_3.CO.NH_2 = CH_3.CN + H_2O.$$

Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid findet hierbei zunächst ein Ersatz des Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome statt; die so gebildeten Amidchloride (S. 309), wie $CH_3.CCl_2.NH_2$, verlieren zwei Molecüle ClH unter Bildung von Nitrilen.

Formamid $H.CO.NH_2$ s. S. 262.

Acetamid, *Essigsäureamid [Aethanamid]* $CH_3.CO.NH_2$, F. 82°, Kp. 222°, krystallisirt in langen Nadeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Um die Bildungsweisen und das Verhalten der Säureamide zu erläutern, wurde stets Acetamid als Beispiel gewählt; dasselbe wurde 1847 von Dumas, Leblanc und Malaguti durch Einwirkung von Ammoniak auf Essigester zuerst erhalten.

Acet-methylamid $CH_3CONHCH_3$, F. 28°, Kp. 206°. **Acet-dimethylamid** $CH_3CON(CH_3)_2$, Kp. 165,5°. **Acet-aethylamid,** Kp. 205°. **Acet-diaethylamid,** Kp. 185—186°. **Methylendiacetamid** $CH_2(NHCOCH_3)_2$, F. 196°, Kp. 288° (B. **25**, 310), Reactionsgeschwindigkeit s. S. 293. **Chloralacetamid** $CCl_3CH(OH)NHCOCH_3$, F. 117° (B. **10**, 168). Mit Butylchloral bildet das Acetamid zwei isomere Verbindungen von F. 158° und 170° (B. **25**, 1690).

Diacetamid $(CH_3CO)_2NH$, F. 77°, Kp. 222,5—223,5°, ist in Wasser leicht löslich (B. **28**, 2395), Darstellung s. S. 304. **Methyldiacetamid** $(CH_3CO)_2N.CH_3$, Kp. 192°. **Aethyl-diacetamid,** Kp. 185—192°.

Triacetamid $(CH_3CO)_3N$, F. 78—79°, Darstellung s. S. 304.

Acetchloramid $CH_3CONHCl$, F. 110°. **Acetbromamid** $CH_3CONH Br + H_2O$, grosse Tafeln, schmilzt wasserfrei bei 108° (B. **15**, 410). Dass in diesen Verbindungen das Halogenatom am Stickstoff steht, folgt aus der Bildung des **Acetchloramylamids** $CH_3CO.NClC_5H_{11}$ durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Acetamylamid und von Essigsäureanhydrid auf Chloramylamin in Eisessig (B. **34**, 1613).

Höhere homologe primäre Säureamide.

Propionamid, F. 79°, Kp. 213°. **n-Butyramid**, F. 115°, Kp. 216°. **Isobutyramid**, F. 128°, Kp. 216—220°. **n-Valeramid**, F. 114—116°. **Trimethylacetamid**, F. 153—154°, Kp. 212°. **n-Capronamid**, F. 100°, Kp. 255°. **Methyl-n-propylacetamid**, F. 95°. **Methyl-isopropylacetamid**, F. 129°. **Isobutyl-acetamid**, F. 120°. **Diaethyl-acetamid**, F. 105°, Kp. 230—235°, **Oenanthsäureamid**, F. 95°, Kp. 250—258°. **n-Caprylsäureamid**, F. 105—106°. **Pelargonsäureamid**, F. 92—93°. **n-Caprinsäureamid**, F. 98°. **Laurinsäureamid**, F. 102°, $Kp._{12,5}$ 199—200°. **Tridecylamid**, F. 98,5°. **Myristinsäureamid**, F. 102°, $Kp._{12}$ 217°. **Palmitinsäureamid**, F. 106°, $Kp._{12}$ 235—236°. **Stearinsäureamid**, F. 108,5—109°, $Kp._{12}$ 250—251° (B. **15**, 977, 1729; **19**, 1433; **24**, 2781; **26**, 2840).

7. Säurehydrazide. Die Monoacylhydrazide (C. 1902 I, 21) werden aus Hydrazin und den Säureestern erhalten. Daneben entstehen s-Diacylhydrazide, die sich auch durch Einwirkung von Säureanhydriden auf Hydrazin bilden (B. **34**, 187). Ferner entstehen die s-Diacylhydrazine durch Erhitzen der Monacylhydrazine und durch Behandeln der letzteren mit Jod. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen aus s-Diacethydrazid: Triacet- und Tetracethydrazid (B. **32**, 796).

Die Monacylhydrazide condensiren sich mit Aldehyden und Ketonen unter Wasseraustritt. Die s-Diacylhydrazine geben mit Chlorzink oder Phosphorpentoxyd: Dialkylfurodiazole, mit alkoholischem Ammoniak: Dialkylpyrodiazole, mit Phosphorpentasulfid: Dialkylthiodiazole (B. **32**, 797).

Acethydrazid $CH_3CONH.NH_2$, F. 62°. **Acetbenzalhydrazin** $CH_3CO.NH.N:CH.C_6H_5$, F. 134°. **s-Diacethydrazin**, F. 138°, $Kp._{15}$ 209°. **Triacethydrazin**, $Kp._{15}$ 181°. **Tetracethydrazin**, F. 85°, $Kp._{15}$ 141°.

8. Säureazide. Wenn auch ihrem chemischen Character nach die Säureazide mit den Säurehalogeniden (S. 297) viel Aehnlichkeit haben, so sind sie doch ihrer genetischen Beziehungen halber im Anschluss an die Säurehydrazide abgehandelt. Sie entstehen durch Einwirkung von Monacylhydrazinchlorhydraten auf Alkalinitrite.

Propionylazid $CH_3.CH_2CON_3$ farblose Flüssigkeit, die stechend riecht und leicht flüchtig ist, geht mit Alkohol in Aethylurethan über (C. 1902 I, 22).

9. Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide.

Unter Fettsäurenitrilen versteht man Verbindungen, in denen ein mit einer Alkylgruppe verbundenes Kohlenstoffatom R'.C= — ein in jeder Fettsäure enthaltener Rest — die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks ersetzt, z. B. $CH_3C{\equiv}N$ Acetonitril. In den *Nitrilbasen* (tertiären Aminen und Amiden) ist das Stickstoffatom zwar ebenfalls mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden, aber an drei verschiedene Kohlenstoffatome dreier Alkylreste.

Man bezeichnet die Fettsäurenitrile auch als Alkylcyanide, weil man sie als Alkylaether des Cyanwasserstoffs H.C≡N auffassen kann.

Als Zwischenglieder beim Aufbau der Fettsäuren aus den Alkoholen (S. 277) beanspruchen die Fettsäurenitrile oder Alkylcyanide eine besondere Bedeutung.

Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Bildungsweisen: 1. Kernsynthetisch aus den Alkoholen a) durch Erhitzen der Alkylhaloïde mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 100°; b) durch Destillation der Alkalisalze der Aetherschwefelsäuren mit Cyankalium (daher die Bezeichnung Alkylcyanide):

1 a) $C_2H_5J + CNK = C_2H_5.CN + KJ$;

1 b) $SO_4\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix} + CNK = C_2H_5.CN + SO_4K_2$.

Bei der ersten Reaction bilden sich zugleich in geringer Menge Isocyanide (S. 272). Zu ihrer Entfernung schüttelt man das Destillat mit wässeriger Salzsäure, wodurch die Isonitrile in Ameisensäure und primäre Amine umgewandelt werden, bis der widerliche Geruch der Isocyanide verschwunden ist, neutralisirt dann mit Soda und entwässert die Nitrile mit Chlorcalcium.

2. Aus Alkylisocyaniden oder Alkylcarbylaminen durch Erhitzen (S. 273):

$$CH_3.CH_2.NC \xrightarrow{250°} CH_3CH_2.CN.$$

3. Durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Fettsäuren mit Phosphorsäureanhydrid oder ähnlichen wasserentziehenden Mitteln (daher die Bezeichnung: Säurenitrile):

$$CH_3.CO.O.NH_4 - 2H_2O = CH_3.CN$$

Essigsaures Ammonium — Acetonitril.

Hierbei entsteht als Zwischenproduct das entsprechende Säureamid. Man kann 4. die Nitrile auch aus den Säureamiden durch Entziehung von Wasser bereiten beim Erhitzen mit CaO, P_2O_5 (S. 305), P_2S_5 oder mit Phosphorchlorid (vgl. Amidchloride, S. 309):

$$CH_3.CO.NH_2 + PCl_5 = CH_3.CN + POCl_3 + 2HCl$$
$$5CH_3.CO.NH_2 + P_2S_5 = 5CH_3.CN + P_2O_5 + 5H_2S.$$

5. Durch Destillation von Fettsäuren mit Rhodankalium (B. **5**, 669) oder Rhodanblei (B. **25**, 419). Hierbei tritt eine verwickelte Reaction ein. Man kann annehmen, dass sich als Zwischenproduct ein Thioamid bildet, das sich unter H_2S-Abspaltung in das Nitril umwandelt, oder dass das Carboxyl sich gegen Cyan austauscht.

6. Aus den primären Aminen (S. 185) mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen durch Einwirkung von Brom- und Alkalilauge:

$$C_7H_{15}CH_2NH_2 + 2Br_2 + 2KOH = C_7H_{15}CH_2NBr_2 + 2KBr + 2H_2O$$
$$C_7H_{15}CH_2NBr_2 + 2KOH = C_7H_{15}CN + 2KBr + 2H_2O.$$

Da man die primären Amine durch Brom und Alkalilauge

aus den um ein Kohlenstoff reicheren Säureamiden gewinnen kann, so gestatten diese Reactionen den Abbau der Fettsäuren (S. 290).

7. Aus Aldoximen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder mit Thionylchlorid (B. **28**, R. 227).

$$CH_3CH{=}N.OH + (CH_3CO)_2O = CH_3C{\equiv}N + 2CH_3COOH.$$

8. Aus Cyanessigsäure und Alkylcyanessigsäuren beim Erhitzen:

$$CN.CH_2.CO_2H = CN.CH_3 + CO_2.$$

Fertig gebildet finden sich verschiedene Nitrile im Knochenöle und im Steinkohlentheer.

Geschichte. 1834 entdeckte Pelouze (A. **10**, 249) das Propionitril durch Destillation von aethylschwefelsaurem Baryum und Cyankalium. 1847 erhielt Dumas das Acetonitril durch Destillation von Ammoniumacetat für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid, sowie von Acetamid (S. 305) mit Phosphorpentoxyd. Dumas, Malaguti und Leblanc (A. **64**, 334) einer- und Frankland und Kolbe (A. **65**, 269, 288, 299) andrerseits lehrten 1847 die Fettsäurenitrile mit Alkalilaugen oder verdünnten Säuren in die entsprechenden Fettsäuren umwandeln und zeigten damit, welche Bedeutung die Säurenitrile für die synthetische organische Chemie besitzen.

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrile sind in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von aetherischem Geruch, die unzersetzt destilliren und neutral reagiren.

Ihre Reactionen beruhen auf der leichten Lösung der dreifachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung, es sind meist Additionsreactionen. Die Fettsäurenitrile sind als ungesättigte Verbindungen aufzufassen, in demselben Sinne wie die Aldehyde und Ketone (S. 29, 214). Sie unterscheiden sich von der Blausäure, dem Nitril der Ameisensäure, durch ihren neutralen Charakter. Soweit die Umwandlungen der C≡N-Gruppe in Betracht kommen, ist ihr Verhalten dem der Blausäure (S. 263), dem Nitril der Ameisensäure, sehr ähnlich.

1. Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in primäre Amine (S. 184) umgewandelt (Mendius).

Am zweckmässigsten führt man die Reduction mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung aus (B. **22**, 812).

2. Mit Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich die Nitrile zu Amid- und Imidhaloïden (S. 309).

3. Sie vereinigen sich mit Wasser unter dem Einfluss concentrirter Schwefelsäure und gehen in Säureamide (S. 303) über. Erhitzt man sie mit Wasser auf 100°, so nehmen die zuerst gebildeten Säureamide ein zweites Molecül Wasser auf, um sich in Fettsäure und Ammoniak umzuwandeln. Leichter findet die Verseifung der Nitrile statt beim Erhitzen mit Alkalien oder verdünnten Säuren (Salzsäure oder Schwefelsäure). Wirken die

Säuren in absolut alkoholischer Lösung auf die Nitrile, so entstehen Ester.

4. Mit Schwefelwasserstoff vereinigen sie sich zu Thiamiden (S. 310).

5. Mit Alkoholen und Salzsäure gehen sie in Imidoaether über (S. 310).

6. Mit den Fettsäuren und den Fettsäureanhydriden bilden sie secundäre und tertiäre Säureamide (S. 304).

7. Mit Ammoniak und primären Aminen vereinigen sie sich zu Amidinen (S. 310).

8. Mit Hydroxylamin entstehen Amidoxime (S. 311).

Alle diese Reactionen beruhen auf der Additionsfähigkeit der Nitrile unter Lösung der dreifachen Kohlenstoff-Stickstoffbindung.

Sehr merkwürdig ist die polymerisirende Wirkung von metallischem Natrium auf Nitrile. In aetherischer Lösung entstehen dimoleculare Nitrile: *Imide* von *β-Ketonsäurenitrilen*. Beim Erhitzen mit Natrium auf 150° entstehen trimoleculare Nitrile, sog. *Kyanaethine* (s. d.), *Pyrimidinderivate:*

$$2CH_3CN \longrightarrow CH_3.C(NH).CH_2.CN$$ Imidoacetessigsäurenitril.

$$3CH_3CN \longrightarrow \begin{matrix} N{-}C(CH_3){=}N \\ CH_3C{-}CH{=}\!=\!C.NH_2 \end{matrix}$$ Kyanaethin (s. d.).

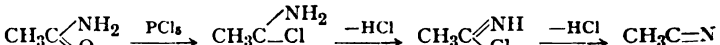
Acetonitril, *Methylcyanid [Aethannitril]* CH_3CN, F. −41°, Kp. 81,6°, D_{15} 0,789, ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Man stellt es meist dar durch Erhitzen von Acetamid mit P_2O_5. Was seine Bildungsweisen, seine Geschichte und seine Umwandlungsreactionen betrifft, so vgl. den allgemeinen Theil der Fettsäurenitrile; hier sei noch erwähnt, dass sich Acetonitril auch aus Blausäure und Diazomethan bildet (B. 28, 857). Es verbindet sich mit Cu_2Cl_2 zu $(CH_3CN)_2Cu_2Cl_2$ (C. 1898 II, 859).

Höhere homologe Nitrile. **Propionitril**, *Aethylcyanid* [*Propannitril*] $C_2H_5.CN$, Kp. 98°, D_0 0,801. **n-Butyronitril**, Kp. 118,5°. **Isobutyronitril**, Kp. 107°. **n-Valeriansäurenitril**, Kp. 140,4°. **Isopropylacetonitril**, Kp. 129°. **Methylaethylacetonitril**, Kp. 125°. **Trimethylacetonitril**, F. 15—16°, Kp. 105—106°. **Isobutylacetonitril**, Kp. 154°. **Diaethylacetonitril**, Kp. 144 bis 146°. **Dimethylaethylacetonitril**, Kp. 128—130°, **n-Oenanthsäurenitril**, Kp. 175—178°. **n-Caprylsäurenitril**, Kp. 198—200°. **Pelargonsäurenitril**, Kp. 214—216°. **Methyl-n-hexyl-acetonitril**, Kp. 206°. **Lauronitril**, $Kp._{100}$ 198°. **Tridecylsäurenitril**, Kp. 275°. **Myristinsäurenitril**, F. 19°, $Kp._{100}$ 226,5°. **Palmitonitril**, F. 29°, $Kp._{100}$ 251,5°. **Cetylcyanid**, F. 53°. **Stearonitril**, F. 41°, $Kp._{100}$ 274,5°.

Mit den Säureamiden und Säurenitrilen steht eine Anzahl von Körperklassen in systematischen und genetischen Beziehungen, die im Anschluss an die Nitrile abzuhandeln sind.

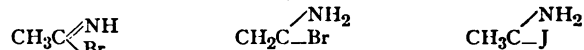
10. Amidchloride und **11. Imidchloride** (Wallach, A. 184, 1).

Die Amidchloride sind die ersten unbeständigen Einwirkungsproducte von PCl_5 auf Säureamide; sie spalten Salzsäure ab und gehen in Imidchloride über, die bei nochmaliger Abspaltung von Salzsäure Nitrile liefern:



Acetamid (Acetamidchlorid) (Acetimidchlorid) Acetonitril.

Aus den Nitrilen entstehen die Imidchloride durch Anlagerung von HCl. Noch leichter als HCl lagern sich HBr und HJ (B. **25**, 2541) an Nitrile:



Acetimidbromid Acetamidbromid Acetamidjodid.

Ist ein Wasserstoffatom der Amidgruppe durch ein Alkoholradical ersetzt, so sind die Imidchloride beständiger. Beim Erwärmen aber verlieren sie theilweise Salzsäure und geben chlorhaltige Basen.

1. Die Imidchloride gehen mit Wasser wieder in die *Säureamide* zurück. Das Chloratom der Imidchloride ist so reactionsfähig wie das Chloratom der Säurechloride. 2. Durch Einwirkung von Ammoniak, primären und secundären Aminen entstehen *Amidine* (s. u.). 3. Durch Einwirkung von H_2S werden *Thioamide* gebildet.

12. Imidoaether[1]) (Pinner, B. **16**, 353, 1654; **17**, 184, 2002).

Die Imidoaether sind als Ester der Imidosäuren $R'.C\langle^{NH}_{OH}$ aufzufassen, eine Formel, die man in neuerer Zeit für die Säureamide in Betracht zog (S. 302), vgl. auch Thioamide.

Die salzsauren Salze der Imidoaether entstehen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das mit Aether verdünnte, abgekühlte Gemenge eines Nitrils (1 Mol.) und eines Alkohols (1 Mol.):

$$CH_3CN + C_2H_5OH + HCl = CH_3C\langle^{NH.HCl}_{OC_2H_5}.$$

Formimidoaether (S. 268). **Acetimidoaethylaether,** Kp. 94°, aus dem HCl-Salz mittelst Natronlauge abgeschieden, bildet eine eigenthümlich riechende Flüssigkeit. Mit Ammoniak und Aminen gehen die Imidoaether in *Amidine* über.

13. Thioamide. Wie für die Säureamide (S. 301), so hat man für die Thioamide zwei Formulirungsmöglichkeiten in Betracht gezogen:

$$R'.C\langle^{NH_2}_{O} \quad R'.C\langle^{NH_2}_{S} \quad \text{und} \quad R'.C\langle^{NH}_{OH} \quad R'.C\langle^{NH}_{SH}.$$

Die Thioamide bilden sich 1. durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Säureamide. 2. Durch Addition von *Schwefelwasserstoff* zu den *Nitrilen* (S. 309): $CH_3CN + H_2S = CH_3C\langle^{NH_2}_{S}$.

1. Die Thioamide werden leicht in Fettsäuren, H_2S und NH_3, beziehungsweise Amine gespalten. 2. Mit Chloressigester, Chloraceton und ähnlichen Verbindungen gehen sie in *Thiazol*abkömmlinge (s. d.) über. 3. Mit Ammoniak liefern sie Amidine. 4. Mit Hydroxylamin: Oxamidine.

Thioacetamid, F. 108° (A. **192**, 46; B. **11**, 340). **Thiopropionamid,** F. 42—43° (A. **259**, 229).

14. Amidine $R.C\langle^{NH}_{NH_2}$ (A. **184**, 121; **192**, 46). Die Amidine, welche eine Amid- und eine Imidgruppe enthalten, deren Wasserstoff durch Alkyle

[1]) Die Imidoaether und ihre Derivate von A. Pinner. 1892.

ersetzbar ist, können als Derivate der Säureamide betrachtet werden, in denen der Carbonylsauerstoff durch die Imidgruppe ersetzt ist:

$CH_3.CO.NH_2$ Acetamid $CH_3.C(NH).NH_2$ Acetamidin.

Dieselben entstehen: 1. aus den Imidchloriden und Thioamiden mit NH_3 und Aminen; 2. aus Nitrilen durch Erhitzen mit Chlorammonium; 3. aus Säureamiden durch Einwirkung von HCl (B. **15**, 208):

$$2CH_3.CO.NH_2 = CH_3.C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + CH_3.CO_2H;$$

4. aus den Imidoaethern (s. o.) mittelst Ammoniak und Aminen (B. **16**, 1647; **17**, 179).

Die Amidine sind einsäurige Basen, welche in freiem Zustande sehr unbeständig sind und leicht durch Einwirkung verschiedener Reagentien Wasser aufnehmen, die Imidgruppe abspalten und die Säuren oder Säureamide zurückbilden. Mit β-Ketonsäureestern verbinden sie sich zu sog. *Pyrimidinen*, z. B. liefern Acetamidinchlorhydrat und Acetessigester: das Dimethylaethoxypyrimidin, F. 192° (vgl. polym. Acetonitril S. 309):

$$CH_3C\begin{matrix}\diagup NH\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}COCH_3\\ CH_2COOC_2H_5\end{matrix} = CH_3C\begin{matrix}\diagup N-C\!\!=\!\!CH_3\\ \diagdown N=C\!\!-\!\!OC_2H_5\end{matrix} + 2H_2O.$$

Formamidin (S. 268).

Acetamidin, *Acediamin*, *Aethenylamidin* $CH_3C(NH_2)NH$. Das aus dem HCl-Salz (F. 163°) abgeschiedene Acetamidin reagirt stark alkalisch und zerfällt leicht in Ammoniak und Essigsäure.

15. Hydroxamsäuren $R.C\begin{matrix}\diagup N.OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die Säureamide, Säureester und Säurechloride entstehen die sog. Hydroxamsäuren, welche an Stelle des Carbonylsauerstoffs die Oximido- oder Isonitrosogruppe enthalten (B. **22**, 2854). Ferner entstehen Hydroxamsäuren aus Aldehyden und Nitrohydroxylaminsäure O:N(OH):N(OH) (C. 1901 II, 770):

$$CH_3COH + N_2O_3H_2 = CH_3C(NOH)OH + NO_2H.$$

Ganz ähnlich verhält sich Benzolsulfohydroxamsäure, $C_6H_5SO_2NHOH$, die sich mit Aldehyden in Acylhydroxamsäuren und Benzolsulfinsäure $C_6H_5SO_2H$ umsetzt (C. 1901 II, 99).

Es sind krystallinische Verbindungen, die sich wie Säuren verhalten, und welche mit ammoniakalischer Kupferlösung Niederschläge von Kupfersalzen geben. Durch Eisenchlorid werden sie in saurer und neutraler Lösung kirschroth gefärbt.

Acethydroxamsäure $CH_3.C(N.OH).OH + {}^1/_2H_2O$, F. 59°, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, nicht aber in Aether. Vgl. auch Nitroaethan S. 175. **Formhydroxamsäure** vgl. S. 268.

16. Nitrolsäuren $R.C\begin{matrix}\diagup NOH\\ \diagdown NO_2\end{matrix}$ (S. 179). Die Nitrolsäuren sind ihrer genetischen Beziehungen zu den primären Mononitrofettkörpern wegen im Anschluss an diese Verbindungen abgehandelt worden.

17. Amidoxime oder **Oxamidine** $R.C\begin{matrix}\diagup N.OH\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$. Dieselben können als Amidine aufgefasst werden, in denen ein H Atom der Amid- oder Imidgruppe durch Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen: durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amidine (S. 311); durch Addition von Hydroxylamin an die Nitrile (B. **17**, 2746):

$$CH_3.CN + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}NH_2\\N.OH\end{matrix}$$

Acetonitril Aethenylamidoxim;

durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (B. **19**, 1668):

$$CH_3.CS.NH_2 + NH_2.OH = CH_3.C\begin{matrix}NH_2\\N.OH\end{matrix} + H_2S.$$

Die Amidoxime sind krystallinische, sehr unbeständige Körper, die leicht in Hydroxylamin und die Säureamide oder Säuren zerfallen.

Methenylamidoxim, Formamidoxim oder **Isuretin** (S. 269).

Aethenylamidoxim $CH_3C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}$, F. 135°. **Hexenylamidoxim**, F. 48°. **Heptenylamidoxim**, F. 48—49° (B. **25**, R. 637). **Laurinamidoxim**, F. 92 bis 92,5°. **Myristinamidoxim**, F. 97°. **Palmitinamidoxim**, F. 101,5—102°. **Stearinamidoxim**, F. 106—106,5° (B. **26**, 2844).

Körpern, welche ebenfalls zu den zuletzt abgehandelten Klassen von Verbindungen gehören, also zu den Imidchloriden, Imidoaethern, Thioamiden, Amidinen, Hydroxamsäuren und Amidoximen, werden wir noch mehrmals bei den aromatischen Substanzen begegnen. Die aromatischen primären Amine, wie *Anilin*, die *Toluidine*, werden nicht nur technisch in grossem Maassstab dargestellt, sind also leichter zugänglich als die primären aliphatischen Basen, sondern sie handhaben sich auch ihrer geringen Flüchtigkeit wegen viel bequemer. Von ihnen ausgehend hat man phenylirte u. s. w. Abkömmlinge der aliphatischen Imidchloride u. s. w. erhalten. Andrerseits sind Benzoësäure und ihre Homologen sehr geeignete Ausgangsmaterialien für das Studium der Carboxylabkömmlinge einer Monocarbonsäure. Die Säure vererbt auf viele Derivate ihre Krystallisationsfähigkeit, was die Arbeit wesentlich erleichtert. So treten den aliphatischen Imidchloriden u. s. w. die entsprechenden aromatischen Verbindungen zur Seite.

Orthofettsäureabkömmlinge: Orthoessigsäuretriaethylaether $CH_3C(OC_2H_5)_3$ entsteht aus Methylchloroform mit Natriumaethylat bei 100—120°, farblose, angenehm, aber nicht wie gewöhnlicher Essigester riechende Flüssigkeit.

Orthoessigsäuretrichlorid, *Methylchloroform*, *Aethenyltrichlorid* [1,1,1-*Trichloraethan*] CH_3CCl_3, Kp. 74,5°, entsteht neben dem 1,1,2-Trichloraethan durch Einwirkung von Chlor auf Aethylidenchlorid (A. **195**, 183).

Methylnitroform, 1,1,1-**Trinitroaethan** ist bei den Nitroparaffinen abgehandelt (S. 181).

Orthoessigsäuretripiperid $CH_3.C(NC_5H_{10})_3$, Kp. 261°, wird aus Methylchloroform und Piperidin beim Erhitzen erhalten und bildet eine stark alkalische, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit. **Chlorhydrat** $CH_3.C(N.C_5H_{10}.HCl)_3$ schmilzt noch nicht bei 260°.

Halogensubstituirte Fettsäuren.

Die Reactionen, durch welche man zu den halogensubstituirten Fettsäuren gelangt, sind theilweise dieselben, welche zu den halogensubstituirten Paraffinen führen.

1. Unmittelbare Substitution des Wasserstoffs der mit der Carboxylgruppe verbundenen Kohlenwasserstoffreste durch Halogene.

a) Chlor im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von etwas Wasser und Jod, oder unter Zusatz von Schwefel (B. **25**, R. 797) oder Phosphor (B. **24**, 2209).

b) Brom im Sonnenlicht, oder unter Zusatz von Wasser im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur, oder unter Zusatz von Schwefel (B. **25**, 3311) oder Phosphor (B. **24**, 2209).

c) Jod mit Jodsäure oder Bromfettsäuren mit Jodkalium.

Noch leichter als die freien Fettsäuren sind die *Säurechloride, Bromide* oder *Säureanhydride* der Substitution zugänglich, wobei man zweckmässig die CCl_4-Lösung der nöthigen Menge Chlor zu der CCl_4-Lösung des Chlorides unter äusserer Kühlung im vollen Sonnenlicht zufliessen lässt (B. **34**, 4047). Lässt man Chlor oder Brom bei Gegenwart von Phosphor auf die Fettsäuren einwirken (Methode von Hell-Volhard), so entstehen Säurechloride und Bromide, die alsdann der Substitution unterliegen. Man erhält schliesslich die Halogensäurechloride oder Halogensäurebromide:

$$3CH_3.CO_2H + P + 11Br = 3CH_2Br.COBr + PO_3H + 5HBr.$$

Allein eine Substitution findet nur bei einer Monoalkyl- oder Dialkylessigsäure am α-ständigen C-Atom statt. *Trimethylessigsäure* kann so nicht chlorirt oder bromirt werden. Daher gibt das Verhalten einer Fettsäure gegen Chlor oder Brom und Phosphor darüber Aufschluss, ob eine Trialkylessigsäure vorliegt oder nicht (B. **24**, 2209).

2. Addition von Halogenwasserstoffsäuren an ungesättigte Monocarbonsäuren. Das Halogen lagert sich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe, z. B.:

$CH_2{:}CH.CO_2H$ (Acrylsäure) $\left\{\begin{array}{lll} \xrightarrow{HCl} & CH_2ClCH_2CO_2H & \beta\text{-Chlor-} \\ \xrightarrow{HBr} & CH_2BrCH_2CO_2H & \beta\text{-Brom-} \\ \xrightarrow{HJ} & CH_2JCH_2CO_2H & \beta\text{-Jod-} \end{array}\right\}$ propionsäure.

3. Addition von Halogenen an ungesättigte Monocarbonsäuren.

Die Einwirkung von Chlor lässt man wo möglich in CCl_4-Lösung vor sich gehen. Brom addirt sich häufig ohne Lösungsmittel, aber auch bei Gegenwart von Wasser, CS_2, Eisessig, $CHCl_3$.

4. Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren a) auf Oxymonocarbonsäuren:

Hydracrylsre.: $CH_2(OH)CH_2CO_2H \xrightarrow[120^0]{HCl} CH_2ClCH_2CO_2H$ β-Chlorpropionsre.

Milchsäure: $CH_3CH(OH)CO_2H \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCO_2H$ α-Brompropionsre.

Glycerins.: $CH_2(OH)CH(OH)CO_2H \xrightarrow{HJ} CH_2JCH_2CO_2H$ β-Jodpropionsäure.

4b. Auf Lactone, cyclische Anhydride von γ- oder δ-Oxysäuren:

$CH_2.CH_2$
$CH_2.CO$ $>O$ (Butyrolacton, γ-Oxybuttersäurelacton.)

$\left\{\begin{array}{ll} \xrightarrow{HBr} & CH_2BrCH_2CH_2CO_2H \\ & \gamma\text{-Brombuttersäure} \\ \xrightarrow{HJ} & CH_2JCH_2CH_2CO_2H \\ & \gamma\text{-Jodbuttersäure} \end{array}\right.$

5. Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen, besonders PCl_5, auf Oxymonocarbonsäuren oder deren Salze, Nitrile

(C. 1898 II, 22). Man erhält das Chlorid einer gechlorten Säure und daraus mit Wasser die Säure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3CHOH.COOH} + 2PCl_5 = \underset{\alpha\text{-Chlorpropionylchlorid.}}{CH_3CHCl.COCl} + 2POCl_3 + 2HCl$$

Ferner entstehen halogensubstituirte Fettsäuren ähnlich wie die Fettsäuren 6. durch Oxydation halogensubstituirter Alkohole oder Aldehyde (S. 226) mit Salpetersäure, Chromsäure, Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat (B. **18**, 3336):

$\alpha\beta$-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHCl.CH_2OH \xrightarrow{2O} CH_2Cl.CHCl.CO_2H$ $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure.

Chloral $CCl_3.CHO \xrightarrow{O} CCl_3COOH$ Trichloressigsäure.

7. Aus Diazofettsäureestern (s. Glyoxylsäure) mit Halogenwasserstoff:

$$CHN_2.CO_2C_2H_5 + HCl = CH_2ClCO_2C_2H_5 + N_2.$$

8. Aus Diazofettsäureestern mit Halogenen:

$$CHN_2CO_2C_2H_5 + J_2 = CHJ_2CO_2C_2H_5 + N_2.$$

Isomerie und Nomenclatur. Structurisomere Halogenfettsäuren sind erst von der Propionsäure an möglich. Um die Stellung der Halogenatome auszudrücken, bezeichnet man das Kohlenstoffatom, an dem die Carboxylgruppe steht, mit α, die anderen Kohlenstoffatome der Reihe nach mit β, γ, δ, ε u. s. w. Die beiden Monochlorpropionsäuren unterscheidet man durch die Namen α- und β-Chlorpropionsäuren, die drei isomeren Dichlorpropionsäuren als $\alpha\alpha$-, $\beta\beta$-, $\alpha\beta$-Dichlorpropionsäure u. s. w.

Verhalten. Der saure Charakter der Fettsäuren wird durch den Eintritt substituirender Halogenatome erhöht. Nach denselben Methoden wie aus den Fettsäuren gewinnt man aus den halogenirten Fettsäuren: *Ester*, *Chloride*, *Anhydride*, *Amide*, *Nitrile* u. s. w.

Ueber die Geschwindigkeit der Esterbildung und die electrische Leitfähigkeit der α-, β-, γ-, und δ-Halogenfettsäuren s. A. **319**, 369.

Umwandlungen. 1. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenfettsäuren in Fettsäuren umgewandelt: Rückwärtssubstitution.

Besonders wichtig sind die Umwandlungen der Monohalogenfettsäuren, die zu den Alkoholsäuren oder Oxysäuren in demselben Verhältniss stehen wie die Halogenalkyle zu den Alkoholen. In beiden Körperklassen treten die Halogenatome unter ähnlichen Bedingungen in Reaction.

2. Durch kochendes Wasser, Alkalilauge oder Alkalicarbonatlösung wird das Halogen im Allgemeinen gegen Hydroxyl ausgetauscht.

Allein bei den Monohalogenfettsäuren beeinflusst die Stellung des Halogenatoms zur Carboxylgruppe den Verlauf der Reaction wesentlich: α-Halogensäuren geben α-Oxysäuren, β-Halogensäuren spalten Halogenwasserstoff ab und gehen in ungesättigte Säuren über, γ-Halogensäuren geben dagegen γ-Oxysäuren, welche leicht Lactone bilden (A. **219**, 322):

$$CH_2Cl.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_2(OH)CO_2H$$

$$CH_2Cl.CH_2.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_2{=}CH.CO_2H$$

$$CH_2Cl.CH_2.CH_2.COOH \xrightarrow{H_2O} CH_2O.CH_2CH_2CO.$$

3. Durch Ammoniak werden die Halogenfettsäuren in Amidofettsäuren umgewandelt.

Kernsynthetische Reactionen. 4. Durch Cyankalium werden Cyanfettsäuren gebildet, *Halbnitrile zweibasischer Säuren*, die durch Salzsäure in zweibasische Säuren übergehen und im Anschluss an letztere abgehandelt werden:

$$CH_2Cl.CO_2H \xrightarrow{KCN} CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CN\end{matrix} \xrightarrow{2H_2O,HCl} CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

Chloressigsäure — Cyanessigsäure — Malonsäure.

Die Monohalogensäuren vermitteln den Aufbau der Dicarbonsäuren aus den Monocarbonsäuren.

5. Aus einigen Monohalogenfettsäuren hat man mit Metallen (Ag) Dicarbonsäuren erhalten:

$$2CH_2JCH_2CO_2H + 2Ag = \begin{matrix}CH_2CH_2CO_2H\\CH_2CH_2CO_2H\end{matrix} + 2AgJ$$

Adipinsäure.

6. und 7. Die Ester der Monohalogenfettsäuren hat man in den Kreis der Acetessigester- und Malonsäureester-synthesen eingeführt und auf diese Weise β-Keton-dicarbonsäuren und β-Keton-tricarbonsäuren beziehungsweise Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren erhalten.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

Chlorsubstitutionsproducte. Die Beziehungen der drei chlorsubstituirten Essigsäuren zu den sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Chloride sie aufgefasst werden können, gehen aus folgender Zusammenstellung hervor (vgl. S. 139, 229):

Monochloressigsäure	$CH_2Cl.CO_2H$	entspricht der	*Glycolsäure*	$CH_2OH.CO_2H$
Dichloressigsäure	$CHCl_2CO_2H$	» »	*Glyoxylsäure*	$CHO.CO_2H$
Trichloressigsäure	CCl_3CO_2H	» »	*Oxalsäure*	$CO_2H.CO_2H$

Monochloressigsäure $CH_2ClCOOH$, F. 62°, Kp. 185—187°. Nach dem Schmelzen erstarrt sie zu einer bei 52° schmelzenden labilen Modification, die von selbst wieder in die gewöhnliche Säure übergeht (B. **26**, R. 381). Ihr Natrium- oder Silbersalz liefert beim Erhitzen Polyglycolid (s. d.). Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht sie in Oxyessigsäure oder Glycolsäure (s. d.), mit Ammoniak in Amidoessigsäure oder Glycocoll (s. d.) über.

Aethylester, Kp. 145°. **Chlorid**, Kp. 106°. **Bromid**, Kp. 127°. **Anhydrid**, F. 46°, Kp.$_{11}$ 110° (B. **27**, 2949). **Amid**, F. 116°, Kp. 224—225°. **Nitril**, Kp. 124°.

Dichloressigsäure $CHCl_2COOH$ ist flüssig und kocht bei 190 bis 191°. Sie entsteht auch beim Erwärmen von *Chloral* (S. 225) mit Cyankalium oder Ferrocyankalium und etwas Wasser; ersetzt man das Wasser durch Alkohole, so erhält man Dichloressigsäureester. Die Blausäure vermittelt bei Gegenwart von Chloral eine Zersetzung des Wassers in seine Componenten (B. **10**, 2124):

$$CCl_3CHO + H_2O + KCN = CHCl_2COOH + KCl + HCN.$$

Beim Kochen von dichloressigsaurem Silber mit wenig Wasser entsteht Glyoxylsäure (s. d.).

Methylester, Kp. 142—144°. **Aethylester**, Kp. 158°. **Chlorid**, Kp. 107—108°. **Anhydrid**, Kp. 214—216° unt. Zers. **Amid**, F. 98°, Kp. 234°. **Nitril**, Kp. 113°.

Trichloressigsäure CCl_3COOH, F. 55°, Kp. 195°, als *acidum trichloraceticum* officinell, wurde von Dumas 1839 durch Einwirkung von Chlorgas auf Essigsäure im Sonnenlicht zuerst erhalten (A. **32**, 101). Ohne dass der chemische Character wesentlich geändert wurde, liessen sich drei Wasserstoffatome der Essigsäure durch Chlor ersetzen, eine Thatsache, auf der Dumas die sog. Typentheorie aufbaute (S. 23). Kolbe lehrte 1845 die Trichloressigsäure durch Oxydation von Chloral mit conc. Salpetersäure darstellen (A. **54**, 183) und zeigte, wie man sie synthetisch aus den Elementen gewinnen kann:

$$C + 2S \longrightarrow CS_2 \xrightarrow{Cl_2} CCl_4 \xrightarrow{\text{Hitze}} \begin{matrix} CCl_2 \\ \vdots \\ CCl_2 \end{matrix} \xrightarrow[\text{Sonnenlicht}]{Cl_2,\ 2H_2O} \begin{matrix} COOH \\ \vdots \\ CCl_3 \end{matrix}.$$

Der aus Kohlenstoff und Schwefel entstehende Schwefelkohlenstoff CS_2 geht mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff CCl_4, dieser in der Hitze in Perchloraethylen $CCl_2{=}CCl_2$ (S. 117) über, das mit Chlor und Wasser im Sonnenlicht behandelt Trichloressigsäure liefert. Damit war auch die erste Synthese der Essigsäure ausgeführt, denn schon früher hatte Melsens gelehrt, die Trichloressigsäure mittelst Kaliumamalgam in wässeriger Lösung in Essigsäure (S. 281) umzuwandeln.

Beim Erwärmen mit Ammoniak oder Alkalien zerfällt die Trichloressigsäure in Chloroform (S. 269) und kohlensaures Salz; bei der Electrolyse gibt sie Perchloressigsäuretrichlormethylester (C. 1897 II, 475).

Methylester, Kp. 152,5° und **Aethylester**, Kp. 164°, entstehen aus Trichloressigsäure und den Alkoholen (B. **29**, 2210; C. 1901 II, 1333). **Trichloracetylchlorid**, *Perchloracetaldehyd*, Kp. 118°, entsteht auch aus Perchloraethylen mit ozonisirter Luft (B. **27**, R. 509) oder mit SO_3 (A. **308**, 324), vgl. auch Synthese der Trichloressigsäure aus CS_2. **Bromid**, Kp. 143°. **Anhydrid**, Kp. 224°. **Amid**, F. 141°, Kp. 239°. **Nitril**, Kp. 83°. **Perchloressigsäuretrichlormethylester** $CCl_3CO_2CCl_3$, F. 34°, Kp. 192° (A. **278**, 61).

Bromsubstituirte Essigsäuren. **Monobromessigsäure** $CH_2Br\,CO_2H$, F. 50—51°, Kp. 208°. **Aethylester**, Kp. 159°. **Chlorid**, Kp. 134°. **Bromid** $CH_2Br.COBr$, Kp. 150° (S. 117, 297). **Anhydrid**, Kp. 245°. **Amid**, F. 91°. **Nitril**, Kp. 148—150°.

Dibromessigsäure, $CHBr_2.CO_2H$, F. 45—50°, Kp. 232—234°. **Aethylester**, Kp. 192°. **Bromid** $CHBr_2.COBr$ (S. 117, 297), Kp. 194°. **Amid**, F. 156°.

Tribromessigsäure CBr_3CO_2H, F. 135°, Kp. 246° unt. Zers. entsteht auch aus Perbromaethylen mit Salpetersäure (A. **308**, 324). **Aethylester**, Kp. 225°. **Bromid**, Kp. 220—225°. **Amid**, F. 120—121°. **Nitril**, Kp. 170°, dunkelrothe Flüssigkeit, die durch HCl, in das bei 129° schmelzende polymere Trinitril verwandelt wird (B. **27**, R. 730).

Jodessigsäuren. **Monojodessigsäure** CH_2JCO_2H, F. 84° (C. 1901 I, 665). **Dijodessigsäure**, F. 110°. **Trijodessigsäure**, F. 150°. Die beiden letzteren Verbindungen sind aus Malonsäure mit Jodsäure erhalten worden (B. **26**, 597), vgl. Jodoform S. 270.

Dibromfluoressigsäure $CBr_2Fl.CO_2H$, F. 26°, Kp. 198°. **Aethylester**, Kp. 173° riecht campherartig. **Fluorid** $CBr_2Fl.COFl$, Kp. 75°, bildet sich aus symmetrischem (?) Dibromdifluoraethylen durch Aufnahme von Sauerstoff (C. 1898 II, 702).

Substitutionsproducte der Propionsäure.

Die α-Monohalogenpropionsäuren enthalten ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, ihre Ester sind daher z. Th. auch in activer Form bekannt, sie werden nach Bildungsweise 4a oder 5 (S. 313), die β-Monohalogenpropionsäuren aus Acrylsäure nach Bildungsweise 3 (S. 313), die β-Jodpropionsäure auch nach Bildungsweise 4a aus Glycerinsäure erhalten.

α-Chlorpropionsäure $CH_3.CHCl.CO_2H$, Kp. 186°. **Aethylester**, Kp. 146°. **Chlorid**, Kp. 109–110°. **Amid**, F. 80°. **Nitril**, Kp. 121—122°. **α-Brompropionsäure**, F. 24,5°, Kp. 205°, durch Cinchonin in ihre optisch-activen Componenten gespalten (B. **33**, 3354). **Aethylester**, Kp. 162°. **Bromid**, Kp. 153° (A. **280**, 247). **Anhydrid**, Kp.$_5$ 120° (B. **27**, 2949). **α-Jodpropionsäure**, dickes Oel. Rechtsdrehender **α-Chlor-** und **α-Brompropionsäureester** wurden aus Fleischmilchsäure erhalten (B. **28**, 1293).

β-Chlorpropionsäure $CH_2Cl.CH_2CO_2H$, F. 41,5°, Kp. 203—204°. **Methylester**, Kp. 156°. **Aethylester**, Kp. 162°. **Chlorid**, Kp. 143–145°. **Nitril**, Kp. 175°. **β-Brompropionsäure**, F. 61,5°. **Aethylester**, Kp.$_{10}$ 69—70°. **Bromid**, Kp. 154—155°. **β-Jodpropionsäure**, F. 82°. **Methylester**, Kp. 188°. **Aethylester**, Kp. 202°. **Amid**, F. 100° (B. **21**, 24, 97).

Dihalogenpropionsäuren: αα-Säuren durch Chloriren und Bromiren von Propionsäure (B. **18**, 235); αβ-Säuren durch Addition von Chlor und Brom an Acrylsäure, durch Addition von Halogenwasserstoff an α-Halogenacrylsäuren und durch Oxydation der entsprechenden Alkohole (S. 314); ββ-Säuren durch Addition von Halogenwasserstoff an β-Halogenacrylsäuren.

αα-Dichlorpropionsäure $CH_3CCl_2CO_2H$, Kp. 185—190°. **Aethylester**, Kp. 156—157°. **Chlorid**, Kp. 105—115°, aus *Brenztraubensäure* und PCl_5. **Amid**, F. 116° (B. **11**, 388). **αα-Dichlorpropionitril**, Kp. 105° (B. **9**, 1593). Das αα-dichlorpropionsaure Silber zersetzt sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung in *Brenztraubensäure* und αα-Dichlorpropionsäure. **αα-Dibrompropionsäure**, F. 61°, Kp. 220°. **Aethylester**, Kp. 190°.

αβ-Dichlorpropionsäure $CH_2Cl.CHCl.CO_2H$, F. 50°, Kp. 210°. **Aethylester**, Kp. 184°. **αβ-Dibrompropionsäure** existirt in zwei Modificationen, die sich leicht in einander überführen lassen: die eine schmilzt bei 51°, die andere beständigere bei 64°; kocht bei 227° unt. Zers. **Aethylester**, Kp. 211—214°.

ββ-Dibrompropionsäure, F. 71°, aus β-Bromacrylsäure und HBr (B. **27**, R. 257).

Substitutionsproducte der Buttersäuren.

α-Chlor-n-buttersäure $CH_3CH_2CHClCO_2H$, Kp.$_{15}$ 101° (A. **319**, 358). **Aethylester**, Kp. 158°. **Chlorid**, Kp. 131°, aus Butyrylchlorid (A. **153**, 241). **Nitril**, Kp. 142°. **α-Brombuttersäure**, aus Buttersäure, Kp. 215°. **β-Chlor-n-buttersäure** $CH_3CHCl.CH_2CO_2H$, Kp.$_{12}$ 99°, aus Allylcyanid und Crotonsäure mit Salzsäure. **Nitril**, Kp. 175°. Aus Crotonsäure **β-Brom-n-buttersäure** und **β-Jod-n-buttersäure**, F. 110° (B. **22**, **γ-Chlor-n-buttersäure** $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 16°, Kp.$_{13}$ 115°,

aus fester
entstehen
N. 741).
aus ihrem

Nitril und aus Trimethylencarbonsäure durch Salzsäure (A. **319**, 363). Aus Trimethylenchlorobromid $CH_2Cl.CH_2.CH_2Br$ und KCN entsteht das **γ-Clorbuttersäurenitril**, Kp. 189° (A. **319**, 360), daraus die Säure, die bei 200° in HCl und *Butyrolacton* zerfällt. Mit Aetzalkalien geht das Nitril in Aethylenacetonitril (Bd. II) über (C. 1901 I, 1357). Aus Butyrolacton entstehen bei der Einwirkung von HBr und HJ (S. 313): **γ-Brom-n-buttersäure**, F. 33° und **γ-Jod-n-buttersäure**, F. 41° (B. **19**, R. 165).

αβ-Dichlorbuttersäure $CH_3CHCl.CHCl.CO_2H$, F. 63° und **αβ-Dibrombuttersäure**, F. 85°, entstehen aus Crotonsäure (S. 325). **βγ-Dibrombuttersäure** aus Vinylessigsäure (S. 326).

ααβ-Trichlorbuttersäure $CH_3CHCl.CCl_2CO_2H$, F. 60°, aus *Butylchloral* (S. 226) und aus den Chlorcrotonsäuren mit Chlor (B. **28**, 2661). **ααβ-Tribrombuttersäure**, F. 115°. Die Lösungen der Natriumsalze beider Säuren spalten sich beim Erwärmen in CO_2, Halogennatrium und *αα*-Dichlor- und *αα*-Dibrompropylen (B. **28**, 2663).

α-Bromisobuttersäure $(CH_3)_2CBr.CO_2H$, F. 48°, Kp. 199°. **Aethylester**, Kp. 164°. **Bromid**, Kp. 163°. **Anhydrid**, F. 63° (B. **27**, 2951). **α-Jodisobuttersäure**, F. 73° (C. 1900 I, 960) aus Isobutyrylchlorid, S_2Cl_2 und Jod.

Halogensubstitutionsproducte höherer Fettsäuren. Bei Säuren, welche die Gruppe $(CH_3)_2CH$– enthalten, wird durch Chlor im Sonnenlicht bei 100° stets der Methin-Wasserstoff substituirt (C. 1897 II, 1100; 1898 II, 963). Von einigen höheren Fettsäuren wurden durch Bromiren für sich oder bei Gegenwart von Phosphor α-Monobromsäuren dargestellt (B. **25**, 486). Ferner entstehen solche Verbindungen durch Addition von Halogenwasserstoffen und Halogenen an ungesättigte Säuren (A. **319**, 357; C. 1901 I, 93, 665).

Genau untersucht sind die Dibromadditionsproducte ungesättigter Säuren. Bei den *αβ*-Dibromiden wird fast immer durch Zersetzung mit Wasser die CO_2H Gruppe losgelöst unter Bildung gebromter Kohlenwasserstoffe u. s. w., während bei den *βγ*- und *γδ*-Verbindungen niemals Kohlenstoff abgespalten wird, sondern zunächst gebromte Lactone als erstes Zersetzungsproduct und aus diesen nebeneinander Oxylactone und γ-Ketonsäuren entstehen (A. **268**, 55).

B. Oelsäuren, Olefinmonocarbonsäuren $C_nH_{2n-1}CO_2H$.

Die Säuren dieser Reihe, Oelsäuren genannt, weil die Oelsäure zu ihnen gehört, unterscheiden sich von den Fettsäuren durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Wasserstoff und stehen zu ihnen in einer ganz ähnlichen Beziehung wie die Alkohole der Allylreihe zu den Grenzalkoholen. Sie können als Derivate der Alkylene C_nH_{2n} aufgefasst werden, entstanden durch Ersatz von einem H-Atom durch die Carboxylgruppe.

Einige Bildungsweisen der ungesättigten Säuren sind denen der *Fettsäuren* ähnlich, andere entsprechen den Bildungsweisen der *Olefine* (S. 99), wieder andere sind dieser Körperklasse eigenthümlich.

Aus Körpern von gleichem Kohlenstoffatomgehalt:

1. Gleich den Fettsäuren können sie durch Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldehyde gewonnen werden; so geben Allylalkohol und Allylaldehyd oder Acroleïn die Acrylsäure:

$CH_2{:}CH.CH_2.OH \longrightarrow CH_2{:}CH.CHO \longrightarrow CH_2{:}CH.CO_2H$
Allylalkohol — Acroleïn — Acrylsäure.

2. Aus den Monohalogenderivaten der Fettsäuren durch Einwirkung von alkoh. Kalilösung (S. 315) oder durch Erhitzen mit einer tertiären Base wie Diaethylanilin oder Chinolin (C. 1898 I, 778):

$CH_3.CH_2.CHCl.CO_2H$ u. $CH_3.CHCl.CH_2.CO_2H$ geben $CH_3.CH{:}CH.CO_2H$
α-Chlorbutters. β-Chlorbutters. Crotonsäure.

Besonders leicht reagiren die β-Derivate, welche zuweilen schon beim Erhitzen mit Wasser Halogenwasserstoff abspalten (S. 315), während die γ-Halogensäuren Oxysäuren und Lactone bilden.

3. Aehnlich spalten die αβ-Biderivate der Säuren (S. 317) leicht beide Halogenatome ab, a) entweder bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff:

$$CH_2Br.CHBr.CO_2H + 2H = CH_2{:}CH.CO_2H + 2HBr,$$
αβ-Dibrompropionsäure — Acrylsäure.

b) oder leichter beim Erhitzen mit Jodkaliumlösung, wobei die primär gebildeten Dijodverbindungen Jod abscheiden (S. 147):

$$CH_2J.CHJ.CO_2H = CH_2{:}CH.CO_2H + J_2.$$

4. Durch Addition von Wasserstoff an Acetylencarbonsäuren:

Tetrolsäure $CH_3.C{:}C.CO_2H + 2H = CH_3.CH{:}CH.CO_2H$ Crotonsäure.

5. Aus den Oxyfettsäuren, den Säuren der Milchsäurereihe, durch Abspaltung von Wasser, ähnlich wie die Alkylene C_nH_{2n} aus Alkoholen gebildet werden:

$CH_3.CH(OH)CO_2H$ u. $CH_2(OH).CH_2CO_2H$ geben $CH_2{:}CH.CO_2H$
α-Oxypropionsre. β-Oxypropionsre. Acrylsäure.

Auch hierbei reagiren die β-Derivate besonders leicht, indem sie häufig schon beim Erhitzen Wasser abspalten. Bei den α-Derivaten wird dies am besten durch Einwirkung von PCl_3 auf ihre Ester bewirkt; es entstehen zunächst Ester der ungesättigten Säuren, welche dann durch Alkalien verseift werden. Oder man lässt P_2O_5 auf die Nitrile der Oxysäuren einwirken (C. 1898 II, 662). Aus β-Oxysäuren durch Kochen mit Alkalilauge (A. **283**, 58).

6. Aus den Amidofettsäuren durch Abspaltung der Amidogruppe nach vorhergegangener Methylirung (B. **33**, 1408).

7. Aus α-Alkyl-α-bromaethylenbernsteinsäuren mit Sodalösung (C. 1899 I, 1071).

Kernsynthetische Bildungsweisen.

8. Synthetisch werden einige aus den Halogenverbindungen $C_nH_{n-1}X$ durch Vermittlung der Cyanide (S. 277) gebildet, so gibt Allyljodid Allylcyanid und Crotonsäure, wobei sich die doppelte Bindung verschiebt:

$CH_2{=}CHCH_2J \longrightarrow CH_3CH{=}CHCN \longrightarrow CH_3CH{=}CHCO_2H.$

Die Ersetzbarkeit des Halogens durch CN in den Verbindungen $C_nH_{2n-1}X$ ist jedoch durch die Structur der letzteren bedingt. Während Allyljodid $CH_2{:}CH.CH_2J$ ein Cyanid bildet, sind Chloraethylen $CH_2{:}CHCl$ und β-Chlorpropylen $CH_3.CCl{:}CH_2$ nicht dazu befähigt.

9. Einige Säuren sind synthetisch nach der Reaction von Perkin sen. erhalten worden, welche in der Benzolklasse sehr leicht, in der Fettklasse aber nur schwierig stattfindet; dieselbe besteht in der Einwirkung von Aldehyden auf ein Gemenge von Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat (vgl. Zimmtsäure):

$$\underset{\text{Oenanthol}}{C_6H_{13}.CHO} + CH_3.CO_2Na = \underset{\text{Nonylensäure}}{C_6H_{13}\,CH{:}CH.CO_2Na} + H_2O$$

(A. **227**, 79, C. 1899 I, 595). Aus Aceton, Malonsäure und Essigsäureanhydrid entsteht β-Dimethylacrylsäure (B. **27**, 1574). In ähnlicher Weise wirkt auch Brenztraubensäure auf Natriumacetat, unter Abspaltung von CO_2 und Bildung von Crotonsäure (B. **18**, 987).

Bildungsweisen, die auf dem Abbau längerer Kohlenstoffketten beruhen:

10. Spaltung von *ungesättigten β-Ketonsäuren*, die man synthetisch aus Acetessigester durch Einführung ungesättigter Radicale gewinnt: Aus *Allylacetessigester* ist die Allylessigsäure erhalten worden (S. 327).

11. Spaltung *ungesättigter Malonsäuren*, welche die zwei Carboxyle an ein C-Atom gebunden enthalten (S. 278):

$$\underset{\text{Aethylidenmalonsäure}}{CH_3.CH{:}C(CO_2H)_2} = \underset{\text{Crotonsäure.}}{CH_3.CH{:}CH.CO_2H} + CO_2$$

12. $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren entstehen durch Destillation von γ-Lacton-β-carbonsäuren, den alkylirten Paraconsäuren (B. **23**, R. 91), ebenso entstehen $\gamma\delta$-ungesättigte Säuren aus δ-Lacton-γ-carbonsäuren (B. **29**, 2367):

$$\text{Methylparaconsäure}\quad \begin{array}{c} CO_2H \\ CH_3CH.\dot{C}H.CH_2 \\ \dot{O}\text{-}\text{-}\text{-}\dot{C}O \end{array} \xrightarrow{-CO_2} \underset{\text{Aethylidenpropionsäure}}{\overset{\gamma}{CH_3}\overset{\beta}{CH}{:}\overset{\alpha}{CH}.CH_2CO_2H}$$

$$\begin{array}{l} \delta\text{-Caprolacton-} \\ \gamma\text{-carbonsäure} \end{array}\quad \begin{array}{c} CO_2H \\ CH_3CH.\dot{C}H.CH_2CH_2 \\ \dot{O}\text{———}\dot{C}O \end{array} \longrightarrow \underset{\gamma\delta\text{-Hexensäure.}}{\overset{\delta}{CH_3}\overset{\gamma}{CH}{:}\overset{\beta}{CH}.\overset{\alpha}{CH_2}CH_2CO_2H}$$

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe $CH_2{:}CHCOOH$, der Acrylsäure, ist keine isomere Form denkbar und bekannt. Von dem zweiten Glied der Reihe sind drei structurisomere Formen denkbar mit offener Kohlenstoffkette:

1. $CH_3{-}CH{=}CH{-}CO_2H$ 2. $CH_2{=}CH.CH_2.CO_2H$ 3. $CH_2{=}C\begin{cases}CO_2H\\CH_3\end{cases}$.

In der That kennt man drei Crotonsäuren: die gewöhnliche feste Crotonsäure, die Isocrotonsäure und die Methacrylsäure. Man schrieb früher der Isocrotonsäure die Formel 2 zu. Es spricht aber vieles dafür, dass beiden Säuren: der gewöhnlichen, festen Crotonsäure und der Isocrotonsäure, dieselbe Structurformel 1 zukommt. Man nimmt daher an, dass Crotonsäure und Isocrotonsäure nur geometrisch: stereo- oder raumchemisch isomer sind, vgl. die Crotonsäuren S. 323.

An die Crotonsäure und die Isocrotonsäure schliessen sich zahlreiche Paare von Isomeren an, deren Verschiedenheit in der gleichen Weise gedeutet

wird: Angelicasäure und Tiglinsäure; Oelsäure und Elaïdinsäure; Erucasäure und Brassidinsäure.

Structurisomer mit den Säuren $C_3H_5.CO_2H$, $C_4H_7CO_2H$, $C_5H_9CO_2H$, $C_6H_{11}CO_2H$ sind die Monocarbonsäuren des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylens. Also mit den 3 Crotonsäuren die *Trimethylencarbonsäure* $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH.CO_2H$, mit den Säuren $C_4H_7CO_2H$ die *Tetramethylencarbonsäure* $CH_2\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!\!CH.CO_2H$ u. s. w. (vgl. S. 97).

Eigenschaften und Umwandlungen. In ihrem Gesammtcharacter den Fettsäuren ganz ähnlich, unterscheiden sich die ungesättigten Säuren von ihnen durch ihre Additionsfähigkeit. Sie vereinigen also mit dem Character einer Fettsäure den eines Olefins.

1. **Durch nascirenden Wasserstoff werden sie in Fettsäuren umgewandelt** (S. 278).

Die niederen Glieder vereinigen sich bei der Einwirkung von Zink und verdünnter Schwefelsäure meist leicht mit 2H, während die höheren hierbei nicht verändert werden. Durch Natriumamalgam scheinen nur diejenigen Säuren reducirt zu werden, in denen das Carboxyl mit dem doppelt gebundenen Kohlenstoffatompaar vereinigt ist (B. **22**, R. 376). Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor können alle hydrogenisirt werden.

2. Unter der Einwirkung von Natriummethylat polymerisiren sich die Ester ungesättigter Säuren, wie Acryl- und Crotonsäure, indem sich unter Lösung der doppelten Kohlenstoffbindung das eine Molecül an den α-Kohlenstoff des anderen anlagert, dessen Wasserstoff an das erste Molecül herüberwandert. Acrylsäureester gibt α-Methylenglutarsäureester (B. **34**, 427):

$$2CH_2{:}CH.CO_2H = CO_2H.C(:CH_2).CH_2.CH_2.CO_2H.$$

3. **Sie vereinigen sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Monohalogenfettsäuren, wobei sich das Halogen gewöhnlich möglichst entfernt von der Carboxylgruppe anlagert** (S. 313).

4. **Sie vereinigen sich mit Halogenen zu Dihalogenfettsäuren** (S. 313).

Alle diese Umwandlungen wurden bereits als Bildungsweisen von Fettsäuren und Halogenfettsäuren erwähnt.

5. Die Olefincarbonsäuren verbinden sich mit NH_3 zu Amidofettsäuren: Crotonsäure gibt β-Amidobuttersäure. Aehnlich verhalten sich Hydrazin und Phenylhydrazin gegen Olefincarbonsäuren.

6. Diazoessigester lagert sich an Olefincarbonsäureester an unter Bildung von Pyrazolincarbonsäureester: Acrylsäureester und Diazoessigester geben 3,4-Pyrazolincarbonsäureester (s. Bd. II) (Buchner, A. **273**, 222).

7. **Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der ungesättigten Säuren gegen Alkalien.**

a) Beim Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge auf 100° können die ungesättigten Säuren, durch Aufnahme der Elemente des Wassers, häufig in Oxysäuren übergeführt werden. So entsteht aus der Acrylsäure α-Milchsäure:

$CH_2{:}CH.CO_2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H$; b) $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren lagern sich beim Kochen mit Alkalilauge unter Verschiebung der Doppelbindung um in $\alpha\beta$-ungesättigte Säuren (Fittig, A. **283**, 47, 269; B. **28**, R. 140).

$$\overset{\varepsilon}{CH_3}\overset{\delta}{CH_2}.\overset{\gamma}{CH}{=}\overset{\beta}{CH}.\overset{\alpha}{CH_2}.COOH \longrightarrow \overset{\varepsilon}{CH_3}\overset{\delta}{CH_2}.\overset{\gamma}{CH_2}.\overset{\beta}{CH}{=}\overset{\alpha}{CH}.COOH$$

Hydrosorbinsäure — n-Butylidenessigsäure.

Beim Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat erleiden sie meist an der Stelle der doppelten Bindung eine Spaltung, indem zwei einbasische Fettsäuren gebildet werden (S. 278):

$$CH_2{:}CH.CO_2H + 2H_2O = CH_2O_2 + CH_3.CO_2H + H_2$$

Acrylsäure — Ameisensäure.

$$CH_3.CH{:}CH.CO_2H + 2H_2O = CH_3CO_2H + CH_3CO_2H + H_2$$

Crotonsäure — Essigsäure — Essigsäure.

Da sich jedoch unter dem Einfluss des Alkalis die doppelte Bindung gegebenenfalls zu verschieben vermag, so ist die durch schmelzende Alkalien bewirkte Spaltung keine Reaction, die man zum Nachweis der Constitution verwenden darf.

7. Aehnlich wie durch schmelzendes Alkali werden sie auch durch Oxydationsmittel (Chromsäure, Salpetersäure, Chamäleonlösung) gespalten: a) die mit dem Carboxyl verbundene Gruppe wird hierbei meist weiter oxydirt und so eine zweibasische Säure gebildet; b) bei gemässigter Einwirkung entstehen Dioxysäuren (Fittig, B. **21**, 1878):

$$CH_3CH{=}C(C_2H_5)CO_2H + O + H_2O = CH_3CH(OH){-}C(OH)(C_2H_5)CO_2H$$

α-Aethylcrotonsäure — α-Aethyl-β-methylglycerinsäure.

8. $\beta\gamma$-ungesättigte Säuren wandeln sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in γ-Lactone um:

$$(CH_3)_2C{:}CH.CH_2CO_2H \longrightarrow (CH_3)_2\overline{C.CH_2.CH_2.COO}$$

Brenzterebinsäure — Isocaprolacton.

1. **Acrylsäure** *[Propensäure]* $CH_2{:}CH.CO_2H$, F. 10°, Kp. 141°, entsteht nach den allgemeinen Methoden: aus β-Chlor-, β-Brom- oder β-Jodpropionsäure mittelst alkoh. Kali oder Bleioxyd, aus αβ-Dibrompropionsäure durch Einwirkung von Zink- und Schwefelsäure oder von Jodkalium oder reducirtem eisenhaltigem Kupfer (C. 1900 II, 173), aus β-Oxypropionsäure oder Hydracrylsäure beim Erhitzen. Am leichtesten gewinnt man sie aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd, oder besser durch Umwandlung des Acroleïns durch aufeinander folgende Behandlung mit Salzsäure und Salpetersäure in β-Chlorpropionsäure und Zerlegung der letzteren Säure mit Alkalilauge (B. **26**, R. 777; B. **34**, 573).

Die Acrylsäure ist eine der Essigsäure ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser mischt. Bei langem Stehen verwandelt sie sich in ein festes Polymeres. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme in *Propionsäure* übergeführt. Mit Brom vereinigt sie sich zu αβ-*Dibrompropionsäure*; mit den Halogen-

wasserstoffen zu den β-*substituirten Propionsäuren* (S. 317). Durch schmelzende Alkalien wird sie in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Silbersalz $C_3H_3O_2Ag$ bildet glänzende Nadeln, ebenso das **Bleisalz** $(C_3H_3O_2)_2Pb$. **Aethylester,** Kp. 101°, aus dem Ester der αβ-Dibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure entstehend, ist eine stechend riechende Flüssigkeit. **Methylester,** Kp. 85°, polymerisirt sich mit Natriummethylat zu α-Methylenglutarsäureester B. **34**, 427.

Acrylchlorid CH_2=CH.COCl, Kp. 75°, **Acrylsäureanhydrid** $[CH_2$=CH.$CO]_2O$, Kp.$_{35}$ 97°, **Acrylamid** CH_2=CH.$CONH_2$, F. 84°. **Acrylnitril,** *Vinylcyanür* CH_2=CH.CN, Kp. 78° (B. **26**, R. 776, C. 1898 II, 662).

Substitutionsproducte. Die monosubstituirten Acrylsäuren existiren in 2 Isomeren, ebenso die disubstituirten Acrylsäuren.

α-Chloracrylsäure CH_2:$CCl.CO_2H$, F. 64°, aus αβ-, wie auch aus αα-Dichlorpropionsäure beim Kochen mit alkoh. Kali. Mit HCl-Säure verbindet sie sich bei 100° zu αβ-Dichlorpropionsäure (B. **10**, 1499; **18**, 244).

β-Chloracrylsäure CHCl:$CH.CO_2H$, F. 84°, entsteht neben Dichloracrylsäure durch Reduction von *Chloralid* mittelst Zink und Salzsäure (A. **203**, 83; **239**, 263), ferner aus *Propiolsäure* $C_3H_2O_2$ (S. 331) durch Addition von HCl (A. **203**, 83). Mit Salzsäure verbindet sie sich zu ββ-Dichlorpropionsäure. **Aethylester,** Kp. 146°. **α-Bromacrylsäure,** F. 69—70°. **β-Bromacrylsäure,** F. 115—116°. **β-Jodacrylsäure** ist in 2 Modificationen bekannt, a) F. 139 bis 140°, b) F. 65° (B. **19**, 542).

αβ-Dichloracrylsäure, F. 87°. **ββ-Dichloracrylsäure,** F. 76—77°. **αβ-Dibromacrylsäure,** F. 85—86°. **ββ-Dibromacrylsäure,** F. 86°. **αβ-Dijodacrylsäure,** F. 106°. **ββ-Dijodacrylsäure,** F. 133° (B. **18**, 2284). **Trichloracrylsäure,** F. 76°. **Aethylester,** Kp. 193°. **Orthosäureaethylester,** Kp. 236° aus Hexachlorpropylen (A. **297**, 312). **Tribromacrylsäure,** F. 117—118°.

2. **Crotonsäuren** $C_3H_5.CO_2H$.

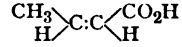
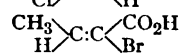
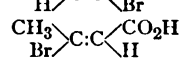
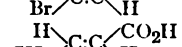
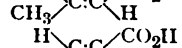
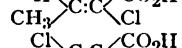
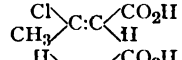
In der Einleitung zu den Olefincarbonsäuren wurde bereits die Isomerie der Crotonsäure entwickelt und darauf hingewiesen, dass man die Ursache der Verschiedenheit der Crotonsäure und der Isocrotonsäure oder Quartenylsäure durch die verschiedene räumliche Lagerung der Atome in den Molecülen beider Säuren zu erklären sucht im Sinne der folgenden Formeln (A. **248**, 281):

$HCCO_2H$	$HC.CO_2H$
‖	‖
$HC.CH_3$	CH_3CH
Crotonsäure	Isocrotonsäure oder Quartenylsäure
(plansymmetrische Config.)	(axialsymmetrische Config.).

Man sieht in der gewöhnlichen festen Crotonsäure die cis-Crotonsäure, weil sie durch Reduction der Tetrolsäure mittelst Natriumamalgam erhalten werden kann (B. **22**, 1183); dann wäre die Isocrotonsäure die cis-trans-Crotonsäure (S. 42). Uebrigens sind die experimentellen Grundlagen der Begründung der sog. Configuration sehr unsichere, vgl. B. **25**, R. 856; **26**, R. 21

J. pr. Ch. [2] **46**, 402; dazu ist sogar die einheitliche Natur der Isocrotonsäure wieder in Zweifel gezogen, vgl. B. **26**, 108, dagegen vgl. A. **268**, 16; **283**, 47; B. **29**, 1639; **34**, 189; C. 1897 II, 259.

Im Nachfolgenden werden die Schmp. und Kchp. der beiden Crotonsäuren und ihrer Monochlor- und Monobromsubstitutionsproducte übersichtlich zusammengestellt:

1. Crotonsäure		F. 72°, Kp.	180°.
1a. α-Chlorcrotonsäure		» 99°, »	212°.
1b. β-Chlorcrotonsäure		» 94°, »	200°.
1c. α-Bromcrotonsäure		» 106°.	
1d. β-Bromcrotonsäure		» 95°.	
2. Isocrotonsäure		» 15°, Kp.$_{23}$	75°.
2a. α-Chlorisocrotonsäure		» 66°.	
2b. β-Chlorisocrotonsäure		» 59°, Kp.	195°.
2c. α-Bromisocrotonsäure		» 92°.	

1. **Gewöhnliche Crotonsäure** entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen S. 318;

1. durch Oxydation von *Crotonaldehyd* $CH_3CH{=}CH.CHO$ (S. 238);
2. durch Einwirkung von alkoh. Kali auf α-*Brom-* und β-*Jodbuttersäure;*
3. durch Einwirkung von KJ-Lösung auf αβ-*Dibrombuttersäure;*
4. durch Destillation von β-*Oxybuttersäure;*
5. durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Tetrolsäurelösung;*
6. durch Verseifen des aus Allyljodid mit Cyankalium gebildeten *Propenylcyanides* $CH_3CH{=}CH.CN$, des sog. Allylcyanides (B. **21**, R. 494);
7. am leichtesten gewinnt man die Crotonsäure durch Erhitzen von Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ mit Paraldehyd und Essigsäureanhydrid, wobei die zunächst gebildete Aethylidenmalonsäure in CO_2 und Crotonsäure zerfällt (S. 320) (A. **218**, 147);
8. aus Isocrotonsäure in Wasser oder Schwefelkohlenstoff gelöst durch Spuren von Brom im Sonnenlicht.

Die gew. Crotonsäure krystallisirt in feinen, wolligen Nadeln oder in grossen Tafeln. Sie löst sich in 12 Th. Wasser von 20°. Die wässerige Lösung reducirt beim Erwärmen alkalische Silberlösung unter Spiegelbildung. Durch Zink und Schwefelsäure wird

sie in normale Buttersäure übergeführt; Natriumamalgam ist ohne Einwirkung. Mit HBr und HJ vereinigt sie sich zu β-Brom- und β-Jodbuttersäure; mit Chlor und Brom bildet sie αβ-Dichlor- und αβ-Dibrombuttersäure. Ihr Methylester verbindet sich bei 180° mit Schwefel (B. **28**, 1636); er polymerisirt sich mit Natriummethylat in Berührung zu α-Aethyliden-β-methylglutarsäure (B. **33**, 3323). Crotonsäureaethylester geht mit einer Auflösung von Na in Alkohol in Berührung in β-Aethoxybuttersäureester über (B. **33**, 3329). Beim Schmelzen mit Kali zerfällt die Säure in zwei Molecüle Essigsäure; durch Salpetersäure wird sie in Essigsäure und Oxalsäure gespalten, durch Kaliumpermanganat zu *Dioxybuttersäure* oxydirt (A. **268**, 7).

Methylester, Kp. 121°. **Crotonylchlorid**, Kp. 114° (B. **34**, 191). **Crotonsäurenitril**, *Allylcyanid* $CH_3CH{:}CH.CN$, Kp. 118°, wird aus Allyljodid mit Cyankalium (neben Propylencyanid $CH_3.CH(CN)CH_2CN$), aus α- und β-Oxybuttersäurenitril mit P_2O_5 erhalten (C. 1898 II, 662).

1a. **α-Chlorcrotonsäure** $CH_3CH{:}CCl.CO_2H$ entsteht aus Trichlorbuttersäure (S. 318) mittelst Zink und Salzsäure oder Zinkstaub und Wasser; ferner aus αβ-Dichlorbuttersäure mit alkoh. Kali (B. **21**, R. 243).

1b. **β-Chlorcrotonsäure** $CH_3.CCl{:}CH.CO_2H$ entsteht in geringer Menge, neben β-Chlorisocrotonsäure, aus Acetessigester (s. unten) und aus Tetrolsäure. Beim Kochen mit Alkalien bildet sie wieder Tetrolsäure (S. 332).

Sowohl α- als β-Chlorcrotonsäure werden durch Natriumamalgam in gew. Crotonsäure übergeführt.

γ-Chlorcrotonsäure $CH_2Cl.CH{:}CH.CO_2H$, F. 77° aus ihrem **Nitril**, $Kp._{15}$ 73°, erhalten, das aus dem Additionsproduct von CNH an Epichlorhydrin durch P_2O_5 und Destillation entsteht (C. 1900 II, 37).

1c. **α-Bromcrotonsäure** (s. o.) aus Dibrombuttersäureester.

1d. **β-Bromcrotonsäure** aus Tetrolsäure (S. 332).

Dichlor- und **Dibromcrotonsäuren** s. Tetrolsäure S. 332).

2. **Isocrotonsäure**, *Quartenylsäure*, *Cis-trans-Crotonsäure*, *Allocrotonsäure*, F. 15°, ist zuerst aus β-Chlorisocrotonsäure mittelst Natriumamalgam erhalten worden und entsteht ebenso auch aus α-Chlorisocrotonsäure. Sie bildet sich ferner aus β-Oxyglutarsäure bei der Destillation unter vermindertem Druck (C. 1898 II, 1011). Beim Erhitzen auf 170—180° im geschlossenen Rohr, wie auch theilweise beim Destilliren wird sie in gew. Crotonsäure verwandelt, ebenso durch Brom in wässeriger oder CS_2-Lösung im Sonnenlicht (C. 1897 II, 259). Sie lässt sich von der festen Crotonsäure mittelst ihres in Alkohol leichter löslichen Natriumsalzes trennen (C. 1897 II, 260). Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie gleich der Crotonsäure nur Essigsäure, wobei vielleicht durch Umlagerung die erstere zunächst entsteht. Durch Natriumamalgam wird sie nicht verändert. Mit HJ verbindet sie sich zu β-Jodbuttersäure (B. **22**, R. 741). Mit Cl_2 verbindet sie sich zu einem flüssigen Dichlorid $C_4H_6Cl_2O_2$, der Iso-αβ-dichlorbuttersäure, welche α-Chlorcrotonsäure bildet. Mit MnO_4K wird sie zu *Isodioxybuttersäure* (s. d.) oxydirt (A. **268**, 16).

2a. **α-Chlorisocrotonsäure** entsteht aus der freien αβ-Dichlorbuttersäure, aus gew. Crotonsäure mit Natronlauge, ist in Wasser von den 4 Chlorcrotonsäuren am leichtesten löslich (B. **22**, R. 52).

2b. **β-Chlorisocrotonsäure** entsteht, neben β-Chlorcrotonsäure, durch Einwirkung von PCl_5 und Wasser auf Acetessigester $CH_3.CO.CH_2.CO_2R$, aus der zunächst gebildeten β-Dichlorbuttersäure $CH_3.CCl_2.CH_2.CO_2H$; ferner entsteht sie durch längeres Erhitzen von β-Chlorcrotonsäure.

Sowohl α- als β-Chlorisocrotonsäure bildet mit Natriumamalgam flüssige Isocrotonsäure (B. **22**, R. 52).

2c. **α-Bromisocrotonsäure** entsteht aus der freien αβ-Dibrombuttersäure mittelst Natronlauge (B. **21**, R. 242).

Vinylessigsäure $CH_2{:}CH.CH_2CO_2H$, Kp.$_{13}$ 71°, mit Wasserdampf flüchtiges Oel, entsteht neben Glutaconsäure beim Erhitzen von β-Oxyglutarsäure, ferner aus β-Brom-n-glutarsäure mit Sodalösung oder durch Erhitzen der Lösung des neutralen Natriumsalzes. Sie geht beim Kochen mit Natronlauge in gewöhnliche Crotonsäure und β-Oxybuttersäure über, mit Säuren nur in gewöhnliche Crotonsäure, mit Brom in βγ-Dibrombuttersäure, die mit Wasser gekocht β-Oxy-γ-butyrolacton ergibt. **Calciumsalz** $(C_4H_5O_2)_2Ca + H_2O$ (B. **35**, 938). *Vinylacetonitril* $CH_2{:}CH.CH_2.CN$, Kp. 135°, bildet sich aus γ-Chlorbuttersäurenitril durch Destillation mit festem Kali (C. 1898 II, 662).

3. **Methacrylsäure** $CH_2{:}C\langle^{CH_3}_{CO_2H}$, F. +16°, Kp. 160,5°. Ihr Aethylester ist zuerst durch Einwirkung von PCl_3 auf Oxyisobuttersäureester $(CH_3)_2C(OH).CO_2.C_2H_5$ erhalten worden. Am leichtesten gewinnt man sie aus der Citrabrombrenzweinsäure, aus Citraconsäure + HBr, durch Kochen mit Wasser oder Natriumcarbonatlösung: $C_5H_7BrO_4 = C_4H_6O_2 + CO_2 + HBr$. Sie bildet in Wasser leicht lösliche Prismen und polymerisirt sich beim Aufbewahren und in Berührung mit HCl zu **Polymethacrylsäure** (B. **30**, 1227). Durch Natriumamalgam wird sie leicht in Isobuttersäure verwandelt. Mit HBr und HJ-Säure verbindet sie sich leicht zu α-Brom- und Jodisobuttersäure, mit Brom zu αβ-Dibromisobuttersäure, wodurch die angenommene Constitution Bestätigung findet (J. pr. Ch. [2] **25**, 369). Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Propionsäure und Ameisensäure. **Nitril**, Kp. 90°, entsteht aus Acetoncyanhydrin mit P_2O_5 (C. 1898 II, 662).

3. **Pentensäuren** $C_4H_7CO_2H$. Von den hierher gehörigen Säuren ist die Angelicasäure, die αβ-Dimethylacrylsäure, die wichtigste. Sie steht zu der Tiglinsäure in demselben Verhältnisse wie die Isocrotonsäure zur festen Crotonsäure (S. 323).

Die **Angelicasäure** $^{H}_{CH_3}\rangle C=C\langle^{CO_2H}_{CH_3}$, F. 45°, Kp. 185°, findet sich im freien Zustande neben Valeriansäure und Essigsäure in der Angelicawurzel *Angelica archangelica*; ferner als Butyl- und Amylester neben Tiglinsäureamylester im römischen Kamillenöl, dem Oel von *Anthemis nobilis*.

Von der flüssigen Valeriansäure trennt man die Angelicasäure, die beim starken Abkühlen erstarrt, durch Abpressen. Angelicasäure und Tiglinsäure lassen sich mittelst der Ca-Salze trennen (B. **17**, 2261; A. **288**, 105).

Durch 20stündiges Kochen von Angelicasäure (10 g) mit Natronlauge (40 g NaOH in 160 g Wasser) entstehen $^2/_3$ Tiglinsäure, durch Erhitzen mit Wasser auf 120° entsteht über die Hälfte Tiglinsäure (A. **288**, 108). Durch längeres Erhitzen der reinen Angelicasäure bis zum Kochen wird sie vollständig in Tiglinsäure umgewandelt; ebenso durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure

bei 100°. In heissem Wasser löst sie sich leicht auf; mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig. Aethylester, Kp. 141°.

Tiglinsäure, α-Methylcrotonsäure $\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!\!>\!C=C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}$, F. 64,5°, Kp. 198°, findet sich im Römisch-Kamillenöl (s. o.) und im Crotonöl aus *Croton tiglium*, einem Gemenge der Glycerinester verschiedener Fett- und Oelsäuren. Sie entsteht aus *Methylaethyl-oxyessigsäure* $(C_2H_5).C(CH_3)(OH).CO_2H$ nach Bildungsw. 5, S. 319 und aus Acetaldehyd und Propionsäure nach Bildungsw. 9, S. 320. Aethylester, Kp. 152°.

Mit Brom bilden sie zwei verschiedene Dibromüre (A. **250**, 240; **259**, 1; **272**, 1; **273**, 127; **274**, 99). Constitution vgl. auch B. **24**, R. 668.

Die drei theoretisch möglichen Säuren $C_4H_7CO_2H$ mit normaler Kette sind ebenfalls bekannt (Fittig, A. **283**, 47; B. **27**, 2658); **Propylidenessigsäure,** *αβ-Pentensäure*, $CH_3CH_2CH{:}CH.CO_2H$, F. 10°, Kp. 201°, entsteht aus Aethylidenpropionsäure durch Kochen mit Natronlauge neben γ-Oxyvaleriansäure, sowie aus Malonsäure, Propionaldehyd und Essigsäureanhydrid neben βγ-Pentensäure. **Dibromid, F. 56°. Aethylidenpropionsäure,** *βγ-Pentensäure* $CH_3CH{:}CH.CH_2CO_2H$, Kp. 194°, wird am besten durch Destillation von Methylparaconsäure erhalten. **Dibromid, F. 65°.**

Allylessigsäure, *γδ-Pentensäure* $CH_2{:}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, Kp. 187°, bildet sich beim Erhitzen von Allylmalonsäure.

Dimethylacrylsäure $(CH_3)_2C{=}CH.CO_2H$, F. 70°, entsteht 1. aus β-Oxyisovaleriansäure durch Destillation, 2. aus Aceton und Malonsäure mit Essigsäureanhydrid (B. **27**, 1574), 3. ihr Ester aus α-Bromisovaleriansäureester mit Diaethylanilin in der Hitze (A. **280**, 252). Mit NO_3H gibt der Aethylester zwei isomere Mononitroverbindungen (C. 1900 II, 1263). Ueber Derivate s. B. **29**, R. 956.

4. **Hexensäuren** $C_6H_{10}O_2$. Von normalen Säuren gehören hierher die **Hydro-** und die **Isohydrosorbinsäure.**

β-Isopropylacrylsäureester $(CH_3)_2CH.CH{=}CH.CO_2C_2H_5$, Kp. 174°, aus α-Bromisobutylessigester mit Diaethylamin (C. 1899 I, 1157).

Hydrosorbinsäure, *Propyliden-propionsäure, βγ-Hexensäure* $CH_3CH_2CH{=}CH.CH_2CO_2H$, Kp. 208°, entsteht aus *Aethylparaconsäure* $CH_3.CH_2.CH.CH(CO_2H).CH_2COO$ nach der allgemeinen Bildungsweise 12, S. 320, weshalb man sie für eine βγ-ungesättigte Säure hält. Sie ist das erste Reductionsproduct der *Sorbinsäure* $CH_3CH{:}CH.CH{:}CH.CO_2H$. Bei der Reduction findet zugleich eine Verschiebung der doppelten Bindung statt. Kocht man die Hydrosorbinsäure mit Natronlauge, so geht sie in die isomere über, deren Bildung man bei der Reduction der Sorbinsäure hätte erwarten können, in die **Isohydrosorbinsäure** oder *Butylidenessigsäure, αβ-Hexensäure* $CH_3CH_2CH_2CH{:}CHCO_2H$, F. 33°, Kp. 216° (B. **24**, 83). Ihr Bromadditionsproduct liefert beim Kochen mit Wasser Oxycaprolacton und Homolävulinsäure (A. **268**, 69). **γδ-Hexensäure** $CH_3CH{:}CH.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 0°, s. Bildungsweise 10, S. 320. αβ- und βγ-Isohexensäure s. B. **29**, R. 667. **α-Dimethylisocrotonsäure** Kp. 23 92°, aus α-Dimethyl-β-oxybuttersäureester (C. 1900 I, 250).

Ferner sind von den Säuren $C_6H_{10}O_2$ und $C_7H_{12}O_2$ die **Brenzterebinsäure** $(CH_3)_2C{:}CH.CH_2CO_2H$ und die **Teracrylsäure** $C_3H_7.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, Kp. 218° (A. **208**, 37, 79) bemerkenswerth wegen ihres genetischen Zusammenhanges mit zwei Oxydationsproducten des Terpentinöls, der Terebinsäure und der **Terpenylsäure**, die im Band II abgehandelt werden. βγ- und

$\alpha\beta$-Isoheptensäure s. A. **288**, 129; **288**, 176. Die Brenzterebinsäure geht durch Erhitzen und durch HBr in das *Isocaprolacton* $(CH_3)_2\overline{C.CH_2.CH_2COO}$ (s. d.) über. Die Teracrylsäure liefert mit HBr ein ihr isomeres **Heptolacton** $C_3H_7\overline{CH.CH_2.CH_2.COO}$.

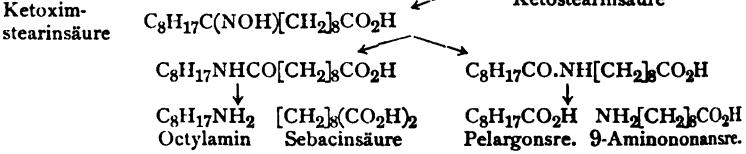
Nonylensäure $CH_3(CH_2)_5CH{:}CHCO_2H$, aus Oenanthol s. allgemeine Bildungsweise 9, S. 320.

Decylensäure $C_6H_{13}.CH{=}CH.CH_2CO_2H$, aus Hexylparaconsäure nach der allgemeinen Bildungsweise 10, S. 320.

Undecylensäure $CH_2{=}CH.(CH_2)_8CO_2H$, F. 24,5°, Kp.$_{15}$ 165°, entsteht durch Destillation von *Ricinusölsäure* (S. 330) im luftverdünnten Raum neben Oenanthol (S. 224) (C. 1901 I, 612). Sie liefert bei der Oxydation *Sebacinsäure* $(CH_2)_8(CO_2H)_2$ (s. d.) (B. **19**, R. 338; **19**, 2224). **Chlorid**, Kp.$_{14}$ 128°. **Anhydrid**, F. 13°, Kp.$_{11}$ 170°. **Nitril**, Kp.$_{14}$ 130° (B. **33**, 3580). **Amid**, F. 85° (B. **31**, 2349). Aus ihrem bei 38° schmelzenden Dibromid entsteht durch unvollständige Zerlegung mit alkoholischem Kali die bei 43° schmelzende **Dehydroundecylensäure** $CH{\equiv}C[CH_2]_8CO_2H$, die beim Erhitzen mit Kali auf 180° in die bei 59° schmelzende **Undecolsäure** $CH_3.C{:}C[CH_2]_7CO_2H$ übergeht (S. 332) (B. **29**, 2232).

Höhere Olefinmonocarbonsäuren. Um in den höheren Olefinmonocarbonsäuren die Stelle der doppelten C-Bindung zu ermitteln, führt man dieselben in die entsprechenden Acetylenmonocarbonsäuren (S. 331) über, die man entweder durch Oxydation an der Stelle der dreifachen C-Bindung spaltet oder zuerst in Ketoncarbonsäuren umwandelt und diese spaltet. So liefert Oelsäure die *Stearolsäure*, letztere liefert bei der Oxydation *Azelaïnsäure* $C_7H_{14}(CO_2H)_2$ und *Pelargonsäure* $C_8H_{17}CO_2H$. Dies spricht dafür, dass in der Stearolsäure die C-Atome 9 und 10 sich in dreifacher Bindung befinden, das sind dieselben, welche alsdann die Oelsäure doppelt gebunden enthält.

Bestätigt wird dieser Schluss durch die Umwandlung von Stearolsäure mit conc. SO_4H_2 in *Ketostearinsäure*, deren Oxim durch conc. SO_4H_2 bei 400° die Beckmann'sche Umlagerung (S. 250) erleidet. Es entstehen zwei Säureamide, die man mit rauchender Salzsäure zerlegt, das eine in Octylamin und Sebacinsäure, das andere in Pelargonsäure und 9-Aminononansäure (B. **27**, 172); wobei übrigens die Constitution der Stearolsäure auf Grund dieser Reactionen unsicher ist, da die Ketostearinsäure $C_8H_{17}CO.CH_2[CH_2]_7CO_2H$ auch aus $C_7H_{15}C{:}C(CH_2)_8.CO_2H$ entstehen könnte (H. Meerwein).



Auf demselben Wege hat man die Constitution der Hypogäasäure und der Erucasäure festgestellt.

Hypogäasäure $CH_3[CH_2]_7CH{:}CH[CH_2]_5CO_2H$, F. 33°, Kp.$_{15}$ 236°, soll im Erdnussöl aus den Früchten von *Arachis Hypogaea* vorkommen. Sie entsteht aus Stearolsäure (S. 332) durch Schmelzen mit Kali bei 200° (B. **27**, 3397).

Oelsäure, *Oleïnsäure* $\frac{C_8H_{17}}{H}\!>\!C=C<\!\frac{H}{[CH_2]_7CO_2H}$ = $C_{18}H_{34}O_2$, F. 14°, Kp_{10}. 223°, findet sich als Glycerinester, *Triolein*, in den meisten Fetten, namentlich in den fetten Oelen, wie im Olivenöl, Mandelöl und im Fischthran. Man gewinnt sie in grosser Menge als Nebenproduct bei der Stearinsäurefabrikation (S. 291).

Zur Darstellung von Oelsäure verseift man Baumöl oder Mandelöl mit Kalilauge und fällt die wässerige Lösung der Kalisalze mit Bleizucker. Die getrockneten Bleisalze werden mit Aether extrahirt, wobei oleïnsaures Blei in Lösung geht, während die Bleisalze der Fettsäuren in Aether unlöslich sind. Aus der aetherischen Lösung wird mit Salzsäure das Chlorblei gefällt, abfiltrirt, und das Filtrat verdunstet. Zur Reinigung fractionirt man die so erhaltene Oelsäure unter stark vermindertem Druck.

In reinem Zustande ist sie geruchlos und röthet Lackmus nicht. Beim Stehen an der Luft oxydirt sie sich, wird gelb und riecht dann ranzig. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen alle niedrigen homologen n-Fettsäuren von der *Caprinsäure* bis zur *Essigsäure;* zugleich werden auch zweibasische Säuren, namentlich *Korksäure* gebildet. Durch Chamäleonlösung wird sie zu Pelargonsäure (S. 288) und *Azelaïn*säure $C_9H_{16}O_4$ oxydirt; bei gemässigter Oxydation entsteht Dioxystearinsäure, F. 136° (C. 1898 II, 176, 629; 1899 I, 1068).

Mit Brom verbindet sie sich zu einer flüssigen Dibromstearinsäure $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, welche durch alkoh. Kali in Monobromölsäure $C_{18}H_{33}BrO_2$ und dann in *Stearolsäure* (S. 332) übergeführt wird.

Oelsäureanhydrid, F. 28° (C. 1899 I, 1070). **Chlorid,** $Kp._{13}$ 213° (B. **33**, 3584).

Elaïdinsäure $\frac{C_8H_{17}}{H}\!>\!C=C<\!\frac{[CH_2]_7CO_2H}{H}$, F. 51°, $Kp._{10}$ 225° entsteht aus Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure. Durch Oxydation mit MnO_4K gibt sie eine Dioxystearinsäure von F. 99° (C. 1899 I, 1068). Das Elaïdinsäurebromid schmilzt bei 27° und wird durch Natriumamalgam wieder in Elaïdinsäure verwandelt. **Chlorid,** $Kp._{13}$ 216°. **Anhydrid,** F. 50°. **Nitril,** $Kp._{16}$ 214° (B. **33**, 3582). **Elaïdinamid,** F. 90° (C. 1899 I, 1070).

Isoölsäure $C_{18}H_{34}O_2$, F. 44—45°, entsteht aus dem JH-Additionsproduct der Oelsäure, der Jodstearinsäure, bei der Behandlung mit alkoholischem Kali oder aus der Monoxystearinsäure, die durch conc. Schwefelsäure aus Oelsäure erhalten wird, durch Destillation unter vermindertem Druck (B. **21**, R. 398; **21**, 1878; **27**, R. 576).

Oelsäure und Elaïdinsäure geben mit Jodwasserstoff reducirt: Stearinsäure. Oelsäure, Elaïdinsäure und Isoölsäure werden durch schmelzendes Kalihydrat in Palmitinsäure und Essigsäure gespalten, eine Reaction, aus der man keinen Schluss auf dieselbe Lage der doppelten Bindung der drei Säuren ziehen darf (S. 332). Man neigt dazu, Oelsäure und Elaïdinsäure als stereoisomer, die Isoölsäure als Structurisomeres der beiden anderen aufzufassen.

Mit Brom liefern die drei Säuren drei verschiedene Dibromstearinsäuren, mit Kaliumpermanganat vorsichtig oxydirt drei verschiedene Dioxystearinsäuren.

Erucasäure $\begin{matrix} C_8H_{17} \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ C_{11}H_{22}CO_2H \end{matrix}$, **Brassidinsäure** $\begin{matrix} H \\ C_8H_{17} \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!C\!<\!\begin{matrix} H \\ C_{11}H_{22}CO_2H \end{matrix}$.

Die **Erucasäure** oder Brassinsäure, F. 33—34°, Kp.$_{10}$ 254,5°, findet sich als Glycerinester im Rüböl von *Brassica campestris*, im fetten Oel des Senfsamens und im Traubenkernöl. **Erucasäureanhydrid**, F. 47—50° (C. 1899 I, 1070). Die **Brassidinsäure**, F. 66°, Kp.$_{10}$ 256°, entsteht aus Erucasäure mit salpetriger Säure (B. **19**, 3320) und verhält sich zu ihr wie die Elaïdinsäure (S. 329) zur Oelsäure. Oxydirt liefert die Erucasäure: Nonylsäure und Brassylsäure (B. **24**, 4120; **25**, 961, 2667; **26**, 639, 838, 1867, R. 795, 811). **Isoerucasäure** s. B. **27**, R. 166, 577.

Der Oleïnsäure sehr ähnlich, obgleich nicht zu derselben Reihe gehörend, sind **Leinölsäure** und **Ricinusölsäure**, erstere eine zweifach ungesättigte Säure, letztere eine ungesättigte Oxysäure.

Die **Leinölsäure** $C_{18}H_{32}O_2$, oder **Linolsäure**, findet sich als Glycerinester in den trocknenden Oelen, die sich leicht an der Luft oxydiren, sich dadurch mit einer Haut bedecken und fest werden, wie Leinöl, Hanföl, Mohnöl und Nussöl; während in den nicht trocknenden Oelen: Baumöl oder Olivenöl, Rapsöl aus *Brassica campestris*, Rüböl aus *Brassica rapa*, Mandelöl, Eieröl, Fischthran oder Leberthran Oleïnsäure-glycerinester enthalten ist.

Durch Oxydation der Linolsäure mit Chamäleon entstehen verschiedene Oxyfettsäuren, aus deren Bildung auf die Existenz einiger anderer Säuren in der rohen flüssigen Leinölsäure geschlossen wird (B. **21**, R. 436, 659).

Ricinusölsäure, *Ricinolsäure* $CH_3[CH_2]_5.CHOH.CH_2CH{:}CH(CH_2)_7.CO_2H$, $[\alpha]_D = +6{,}67°$ (B. **27**, 3471), findet sich als Glycerinester im Ricinusöl ($[\alpha]_D = +3°$). Ihr Bleisalz ist in Aether löslich. Bei der Destillation wird sie unter Bildung von *Oenanthol* $C_7H_{14}O$ (S. 224) und *Undecylensäure* $C_{11}H_{20}O_2$ (S. 328) zersetzt.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in *Sebacinsäure* $C_8H_{16}(CO_2H)_2$ und *sec. Octylalkohol* $(C_6H_{13})(CH_3)CHOH$ gespalten, mit Brom vereinigt sie sich zu einem festen Dibromide. Beim Erhitzen mit HJ-Säure (Jod und Phosphor entsteht eine Monojodölsäure $C_{18}H_{33}JO_2$, aus der durch Zink und Salzsäure Stearinsäure gebildet wird (B. **29**, 806). Die Stelle der doppelten Bindung ist in derselben Weise bei der Ricinusölsäure ermittelt worden wie bei der Oelsäure, also durch Umwandlung 1. in die bei 53° schmelzende Ricinstearolsäure, 2. dieser in die bei 84° schmelzende Ketooxystearinsäure, 3. durch Spaltung des Oxims der letzteren Säure (B. **27**, 3121; C. 1900 II, 37). Durch salpetrige Säure wird Ricinusölsäure in die isomere Ricinelaïdinsäure verwandelt, welche bei 53° schmilzt (B. **21**, 2735; **27**, R. 629).

Rapinsäure $C_{18}H_{34}O_2$ im Rüböl als Glycerinester (B. **29**, R. 673).

Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-3}.CO_2H$.

Die Säuren dieser Formel enthalten entweder ein dreifach gebundenes Kohlenstoffpaar, wie das *Acetylen* (S. 104), oder zwei

doppeltgebundene Kohlenstoffpaare, wie die *Diolefine* (S. 109); man theilt sie daher ein in Acetylenmonocarbonsäuren: Propiolsäurereihe und Diolefinmonocarbonsäuren.

C. Acetylencarbonsäuren.

Bildungsweisen. 1a. Aus den Bromadditionsproducten der Oelsäuren und 1b. aus den monohalogensubstituirten Oelsäuren mit alkoholischem Kali, ähnlich wie die Acetylene aus den Dihalogenadditionsproducten der Paraffine und den Monohalogensubstitutionsproducten der Olefine.

2. Aus den Natriumverbindungen der Monoalkylacetylene durch CO_2: $CH_3C{\equiv}CNa + CO_2 = CH_3.C{\equiv}C.CO_2Na$.

Wie die Acetylene sind sie befähigt, zwei und vier einwerthige Atome zu binden.

Propiolsäure, *Propargylsäure* [*Propinsäure*] $CH{\equiv}C.CO_2H$, F. + 6°, kocht bei 144° unt. Zers., ist die dem Propargylalkohol (S. 148) und Propargylaldehyd (S. 238) entsprechende Säure. Ihr Kaliumsalz $C_3HO_2K + H_2O$ entsteht aus dem primären Kaliumsalz der Acetylendicarbonsäure beim Erwärmen der wässerigen Lösung bis zur neutralen Reaction: $CO_2HC{\equiv}CCO_2K = CH{\equiv}CCO_2K + CO_2$, ähnlich wie aus Malonsäure Essigsäure gebildet wird (S. 282). Aus der wässerigen Lösung des Salzes werden durch ammoniak. Silber- und Kupferchlorür-Lösung explosive Metallverbindungen gefällt. Beim längeren Kochen mit Wasser zerfällt das Kaliumsalz in Acetylen und Carbonat. Die freie Propiolsäure bildet eine nach Eisessig riechende Flüssigkeit. Sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und reducirt Silber- und Platinsalze. Im Sonnenlicht (bei Luftabschluss) polymerisirt sie sich zu *Trimesinsäure* (s. d.): $3C_2H.CO_2H = C_6H_3(CO_2H)_3$.

Durch Natriumamalgam wird die Propiolsäure in Propionsäure übergeführt. Mit den Halogenwasserstoffen verbindet sie sich zu β-*Halogenacrylsäuren* (S. 323 und B. **19**, 543), mit Halogenen zu αβ-Dihalogenacrylsäuren.

Der Aethylester kocht bei 119°, bildet eine beständige Kupferverbindung und wird durch Zink und Salzsäure zu *Propargylaethylaether* $CH{\equiv}C.CH_2OC_2H_5$ reducirt (S. 146, B. **18**, 2271).

Chlorpropiolsäure $Cl{\equiv}C.CO_2H$ ist aus *Dichloracrylsäure* (S. 323), **Brompropiolsäure** aus *Mucobromsäure* (s. d.), **Jodpropiolsäure**, F. 140°, aus ihrem bei 68° schmelzenden *Aethylaether*, den die Cu-Verbindung des Propiolsäureesters mit Jod liefert, erhalten worden. Die drei Säuren werden leicht in Kohlensäure und selbstentzündliches *Chloracetylen* $Cl{\equiv}CH$, bezw. *Bromacetylen* und *Jodacetylen* zerlegt. Durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren entstehen *ββ-Dihalogenacrylsäuren*, durch Addition von Halogenen: *Trihalogenacrylsäuren*.

Aus den Natriumverbindungen der entsprechenden Alkylacetylene sind mit Kohlensäure Homologe der Propiolsäure dargestellt worden (B. **12**, 853; J. pr. Ch. [2] **37**, 417; B. **33**, 3586), ebenso durch Behandeln mit Chlorkohlensäureestern (C. 1901 I, 1148).

		F.	Kp.
Tetrolsäure, Methylacetylencarbonsäure	$CH_3C{\equiv}C.CO_2H$	76°	203°
Aethylacetylencarbonsäure . . .	$CH_3CH_2.C{\equiv}C.CO_2H$	80°	—
n-Propylacetylencarbonsäure .	$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}C.CO_2H$	27°	125° (20 mm)
Isopropylacetylencarbonsäure .	$(CH_3)_2CH.C{\equiv}C.CO_2H$	38°	107° (20 mm)
n-Butylacetylencarbonsäure .	$CH_3[CH_2]_3.C{\equiv}C.CO_2H$	flüss.	136° (20 mm)
Amylpropiolsäure	$C_5H_{11}C{\equiv}C.CO_2H$	+ 5°	149° (20 mm)
Hexylpropiolsäure	$C_6H_{13}C{\equiv}C.CO_2H$	— 10°	
Tetradecylpropiolsäure . . .	$CH_3[CH_2]_{13}C{\equiv}C.CO_2H$	44°	

Am besten ist die Tetrolsäure untersucht, welche auch aus β-Chlorcrotonsäure und β-Chlorisocrotonsäure durch Kochen mit Kalilauge erhalten worden ist. Bei 210° zerfällt sie in CO_2 und Allylen C_3H_4 (B. **27**, R. 751), mit MnO_4K in Essigsäure und Oxalsäure. Mit HCl und HBr verbindet sie sich zu β-Chlor- und β-Bromcrotonsäure (B. **22**, R. 51; **21**, R. 243), mit Br_2 im Sonnenlicht zu der bei 120° schmelzenden, im Dunkeln wesentlich zu der bei 94° schmelzenden Dibromcrotonsäure (B. **28**, 1877; **34**, 4216). Aus *aaβ*-Trichlorbuttersäure (S. 318) entstehen durch Abspaltung von HCl die bei 75° und die bei 92° schmelzende Dichlorcrotonsäure (B. **28**, 2665), zwei Säuren, die auch durch Einwirkung von Chlor auf Tetrolsäure sich bilden.

Einige höhere Homologe der Propiolsäure sind aus den Bromadditionsproducten höherer Olefinmonocarbonsäuren (S. 318) mit alkoholischem Kali bereitet worden;

Undecolsäure $CH_3C{:}C(CH_2)_7CO_2H$, F. 59°, aus *Undecylensäure* (S. 328), gibt bei der Oxydation Azelaïnsäure (B. **33**, 3571). Isomer damit ist die Dehydroundecylensäure (S. 338).

Stearolsäure $C_8H_{17}C{\equiv}C[CH_2]_7CO_2H$ (Constitution s. S. 328), F. 48°, aus *Oelsäure-* und *Elaïdinsäurebromid*.

Behenolsäure $C_8H_{17}C{\equiv}C[CH_2]_{11}CO_2H$ (Constitution s. S. 328), F. 57,5°, aus *Eruca-* und *Brassidinsäurebromid* (B. **24**, 4116; **26**, 640, 1867).

Stearolsäure und Behenolsäure liefern mit rauchender Salpetersäure **Stearoxylsäure** oder 9,10-**Dioxostearinsäure** $CH_3[CH_2]_7CO.CO.[CH_2]_7CO_2H$, F. 86° und **Behenoxylsäure** oder 13,14-**Dioxobehensäure** $CH_3[CH_2]_7CO.CO.[CH_2]_{11}CO_2H$, F. 96° (B. **28**, 276). Mit Schwefelsäure geht die Stearolsäure in Ketostearinsäure, Behenolsäure in Ketobrassidinsäure über (B. **26**, 1867); das Oxim der Ketostearinsäure lagert sich mit SO_4H_2 um in $C_8H_{17}CO.NH[CH_2]_7CO_2H$ (S. 328). (Oxydation vgl. Eruca- und Brassidinsäure S. 330).

D. Diolefincarbonsäuren.

Durch Erhitzen mit Barythydrat polymerisiren sich einige dieser Säuren zu der di- und trimolecularen Modification und diese polymeren Säuren geben unter Abspaltung von CO_2 die entsprechenden cyclischen di- oder trimolecularen Kohlenwasserstoffe (B. **35**, 2129) mit Achter-Ringen. Z. B. aus β-Vinylacrylsäure:

$$\left.\begin{matrix}CH_2.CH{:}CH.CH_2\\ \dot{C}H_2.CH{:}CH.\dot{C}H_2\end{matrix}\right. = \text{Cyclooctadiën}$$

$$\left.\begin{matrix}CH_2.CH{:}CH.CH_2\\ \dot{C}H\ .CH{:}CH.\dot{C}H\\ \dot{C}H_2.CH{:}CH.\dot{C}H_2\end{matrix}\right. = \text{Dicyclododekatriën.}$$

Butdiëncarbonsäure $CH_2{:}CH.CH{:}CHCO_2H$, F. 102°, entsteht neben Aethylidenpropionsäure (S. 327) durch Reduction der **Perchlorbutdiëncarbon-**

säure CCl_2:CCl.CCl:CCl.CO_2H, F. 97°, und der **Perchlorbutincarbonsäure** CCl_3.C:C.CCl_2CO_2H, F. 127°, den durch Behandlung mit Alkali erhaltenen Aufspaltungsproducten der beiden Hexachlor-R-pentene (s. Bd. II) (B. **28**, 1644).

β-Vinylacrylsäure CH_2:CH.CH:CHCO_2H, F. 80°, ist isomer mit Butdiëncarbonsäure, zu der sie vielleicht in demselben Verhältnisse steht, wie Fumarsäure zu Maleïnsäure (Privatmittheilung von Herrn Doebner). Sie entsteht aus dem bei Gegenwart von Pyridin aus Malonsäure und Acroleïn entstehenden Condensationsproduct durch Kochen mit Wasser. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Allylessigsäure (S. 327), durch Oxydation mit Permanganat in Traubensäure über (B. **35**, 1136).

Sorbinsäure $CH_3CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H$, F. 134,5°, Kp. 228°, entsteht aus dem neben Aepfelsäure im Saft unreifer Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) (1859 A. W. Hofmann, A. **110**, 129) vorkommenden Sorbinöl, einem Lacton, der sog. *Parasorbinsäure* (s. d.), durch Behandlung mit Natronlauge oder Salzsäure (B. **27**, 351). Synthetisch ist sie aus Crotonaldehyd und Malonsäure mit Pyridin erhalten worden (Doebner, B. **33**, 2140). Durch Oxydation mit MnO_4K liefert sie Aldehyd und *Traubensäure* (s. d.), wodurch die Constitution der Sorbinsäure festgestellt ist (B. **23**, 2377; **24**, 85):

$$\underset{\text{Sorbinsäure}}{CH_3CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H} + H_2O + 4O = CH_3CHO + \underset{\text{Traubensäure.}}{CO_2H.(CHOH)_2.CO_2H}$$

Durch Natriumamalgam wird sie in *Hydrosorbinsäure* übergeführt (S. 327). Sorbinsäureaethylester, Kp. 195°.

Diallylessigsäure $(CH_2{=}CH.CH_2)_2CHCO_2H$, Kp. 227°, entsteht aus Diallylacetessigester und aus Diallylmalonsäure. Durch Salpetersäure wird sie zu Tricarballylsäure $(CO_2H.CH_2)_2CHCO_2H$ oxydirt.

γε-Dimethylsorbinsäure, $Kp._{20}$ 165°, aus α-Methyl-β-aethylacroleïn und Malonsäure (B. **35**, 1143).

Zu den Olefindicarbonsäuren gehört auch die Geraniumsäure, die im Band II bei den olefinischen Terpenkörpern abgehandelt wird.

IV. Die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte.

In dem vorhergehenden Abschnitt wurden die einwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte, die Aldehyde, Ketone und Monocarbonsäuren, mit ihren Derivaten abgehandelt.

An sie schliessen sich die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und diejenigen Verbindungen, die man als Oxydationsproducte von Glycolen auffassen kann.

Die Glycole leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von zwei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch zwei Hydroxyle. Allein während wir bei den einwerthigen Alkoholen nur drei Klassen: primäre, secundäre und tertiäre Alkohole zu unterscheiden haben, ist die Zahl der Klassen der Glycole doppelt so gross. Die Verbindungen, welche man als Oxydationsproducte der Glycole auffassen kann, enthalten

entweder zwei gleichartige reactionsfähige Atomgruppen, wie
die Dialdehyde (*Glyoxal* CHO.CHO),
die Diketone (*Diacetyl* $CH_3CO.CO.CH_3$),
die Dicarbonsäuren (*Oxalsäure* COOH.COOH)
und zeigen daher zweimal die typischen Eigenschaften der Oxydationsproducte der einwerthigen Alkohole — Verbindungen von doppelter Function —, oder sie enthalten zwei verschiedene reactionsfähige Atomgruppen in demselben Molecül und besitzen daher die typischen Eigenschaften von verschiedenen Körperfamilien zugleich. Solche Verbindungen von gemischter Function sind:

Aldehydalkohole (*Glycolylaldehyd* $CH_2OH.CHO$),
Ketonalkohole (*Acetylcarbinol* $CH_2OH.CO.CH_3$),
Aldehydketone (*Brenztraubensäurealdehyd* $CH_3CO.CHO$),
Alkoholsäuren oder Oxysäuren (*Glycolsäure* $CH_2OH.COOH$),
Aldehydosäuren (*Glyoxylsäure* CHO.COOH),
Ketonsäuren (*Brenztraubensäure* $CH_3CO.COOH$).

Während wir es bei den einwerthigen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten mit vier Körperfamilien: Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Monocarbonsäuren zu thun hatten, bestehen die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte demnach aus zehn Körperfamilien. Die Reihenfolge, in der wir diese 10 Körperfamilien abhandeln, ergibt sich leicht, wenn wir uns ihren systematischen Zusammenhang untereinander in derselben Weise entwickeln, wie dies früher für die einwerthigen Alkohole und deren Oxydationsproducte geschah.

Einwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1a. Primäre Alkohole,	2. Aldehyde,	4. Monocarbonsäuren.
1b. Sec. Alkohole,	3. Ketone,	
1c. Tert. Alkohole,		

Zweiwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1a. Diprimäre **Glycole**,	2a. prim. **Oxyaldehyde**,	7a. prim. **Oxycarbonsäuren**,
	4. **Dialdehyde**,	8. **Aldehydocarbonsäuren**,
		10. **Dicarbonsäuren**,
CH_2OH	CHO	COOH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
Glycol	Glycolylaldehyd	Glycolsäure
	CHO	CO_2H COOH
	CHO	CHO COOH
	Glyoxal	Glyoxylsäure Oxalsäure
1b. Prim. sec. Glycole,	2b. sec. Oxyaldehyde,	7b. sec. Oxycarbonsäuren.
	3a. prim. **Oxyketone**,	
	5. **Aldehydketone**,	9. **Ketoncarbonsäuren**,

1c. Prim. tert. Glycole, 2c. tert. Oxyaldehyde, 7c. tert. Oxycarbonsäuren.
1d. Disecund. Glycole, 3b. sec. Oxyketone,
6. **Diketone,**
1e. Sec. tert. Glycole, 3c. tert. Oxyketone.
1f. Ditert. Glycole.

Wir handeln die zweiwerthigen Alkohole und ihre Oxydationsproducte in folgender Reihenfolge ab.

1. Glycole, *zweisäurige Alkohole,*
2. Oxyaldehyde, *Aldehydalkohole,* 3. Oxyketone, *Ketonalkohole,*
4. Dialdehyde, 5. Aldehydketone, 6. Diketone,
7. Oxysäuren, *Alkoholmonocarbonsäuren,*
8. Aldehydmonocarbonsren., 9. Ketonmonocarbonsren.,
10. Dicarbonsäuren.

Der Natur der Sache nach kommen unter allen diesen Verbindungen keine Körper vor, die nur ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten. Allein vor den Dicarbonsäuren schalten wir die Kohlensäure mit ihren ausserordentlich zahlreichen Abkömmlingen ein: die Kohlensäuregruppe.

Die Kohlensäure ist die einfachste zweibasische Säure, in vieler Hinsicht den Dicarbonsäuren ähnlich, ein Typus besonders für diejenigen Säuren, die wie die Kohlensäure nur in Anhydridform aufzutreten vermögen. Die Ameisensäure, die einfachste Säure, die gleichzeitig den Charakter eines Aldehydes und einer Monocarbonsäure zeigt, hätten wir von dieser Ueberlegung aus vor die Glyoxylsäure stellen können, an die Spitze der Aldehydsäuren. Allein man pflegt die Ameisensäure vor den Fettsäuren abzuhandeln, weil bei ihr der Säurecharacter häufiger in den Vordergrund tritt als der Aldehydcharacter.

1. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

A. Paraffinglycole.

Das Glycol wurde im Jahre 1856 von Würtz entdeckt, und dadurch die Lücke zwischen den einsäurigen Alkoholen und dem dreisäurigen Alkohol Glycerin ausgefüllt. Der Name Glycol wurde von Würtz gewählt, um die Beziehung des Körpers einerseits zum Alkohol, andrerseits zum Glycerin anzudeuten. Man unterscheidet α-, β-, γ-, δ-Glycole, je nachdem die Hydroxyle an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen oder in 1,3-, 1,4-, 1,5-Stellung; ausserdem diprimäre, primär-secundäre u. s. w., siehe die Uebersicht S. 334. Die Genfer Namen der Glycole werden gebildet durch Anhängung der Endung »diol« an den Namen des Stammkohlenwasserstoffs.

Die Glycole unterscheiden sich von den einwerthigen Alkoholen ähnlich wie das Oxydhydrat eines zweiwerthigen Metalls von dem eines einwerthigen, oder wie eine zweibasische von

einer einbasischen Säure. Im Allgemeinen sind die Reactionen, welche von den einwerthigen Alkoholen und den Glycolen zu den Abkömmlingen beider Körperklassen führen, einander sehr ähnlich, nur vermögen sie sich bei den beiden Hydroxylgruppen der Glycole nacheinander zu vollziehen, wodurch sich zunächst Substanzen bilden, die noch den Character eines einwerthigen Alkohols zeigen. Nehmen wir das Aethylenglycol als Beispiel, so vermag es mit Alkalimetallen ein Mono- und ein Dialkaliglycolat zu bilden, entsprechend den Alkoholaten der einwerthigen Alkohole, Mono- und Dialkylaether, Mono- und Dihalogenester, Salpetersäureester und Ester organischer Säuren, z. B. Glycolmonoacetat und Glycoldiacetat:

CH_2OH	CH_2ONa	CH_2ONa	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$
|	|	|	|	|
CH_2OH	CH_2OH	CH_2ONa	CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$
Glycol	Mononatrium-glycolat	Dinatriumglycolat	Glycolmonaethylaether	Glycoldiaethylaether
	CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2OCOCH_3	$CH_2OCO.CH_3$
	|	|	|	|
	CH_2OH	CH_2Cl	CH_2OH	$CH_2OCO.CH_3$
	Glycolchlorhydrin	Aethylenchlorid	Glycolmonoacetat.	Glycoldiacetat.

Die sämmtlichen Monoverbindungen zeigen noch den Character einwerthiger Alkohole; sie und die angeführten Diverbindungen können aus den Glycolen nach denselben Methoden gewonnen werden, wie die entsprechenden Umwandlungsproducte der einwerthigen Alkohole.

Die schwefel- und stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Glycole entsprechen den betreffenden Abkömmlingen der einsäurigen Alkohole:

CH_2SH	CH_2SH	CH_2NH_2	CH_2NH_2
|	|	|	|
CH_2OH	CH_2SH	CH_2OH	CH_2NH_2
Monothioglycol	Dithioglycol	Oxaethylamin	Aethylendiamin.

Bei den Aldehyden wurde die Auffassung derselben als Anhydride zweisäuriger Alkohole, deren beide Hydroxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, aber nur unter besonderen Umständen existenzfähig sind, mehrmals hervorgehoben. Aether oder Acetale, Ester und andere Derivate dieser hypothetischen Verbindungen sind dagegen beständig. Diese Körper sind natürlich isomer mit den entsprechenden Abkömmlingen der zweisäurigen Alkohole, deren Hydroxyle an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen, z. B. sind isomer:

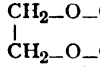
$CH_3CH\langle^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5}$ Acetal und $\begin{matrix}CH_2.OC_2H_5\\CH_2.OC_2H_5\end{matrix}$ Glycoldiaethylaether

$CH_3CH\langle^{OCOCH_3}_{OCOCH_3}$ Aethylidendiacetat und $\begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\end{matrix}$ Glycoldiacetat

$CH_3CH\langle^{OH}_{NH_2}$ Aldehydammoniak und $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2NH_2\end{matrix}$ Oxaethylamin.

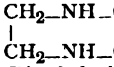
Characteristisch sind die cyclischen Abkömmlinge der Glycole. So leiten sich von dem Glycol vor allem zwei cyclische Aether ab:

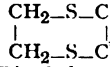
Aethylenoxyd

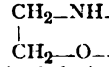
 Diaethylenoxyd

und die entsprechenden schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen:

Aethylenimid


Diaethylenimid


Diaethylensulfid


Diaethylenimidoxyd.

Bildungsweisen. Die drei ersten Bildungsweisen gehen von den Olefinen aus und führen je nach der Constitution des Olefins zu Glycolen jeder Art.

Die Halogenadditionsprodukte der Olefine, die Alkylenhaloïde, kann man als die Halogenwasserstoffsäureester der Glycole auffassen. Aus ihnen erhält man, wie früher auseinandergesetzt wurde (S. 113, 116), bei dem Versuch, ihre Halogenatome mit Alkalilauge durch Hydroxylgruppen zu ersetzen, unter Abspaltung von Halogenwasserstoff zunächst Monohalogenolefine und aus diesen Acetylene. Würtz fand, dass man die Alkylenhaloïde nur durch Behandlung mit Acetaten in die Essigsäureester der Glycole umzuwandeln hat, um durch deren Verseifung mit Alkalien die Glycole zu gewinnen.

1. Man erhitzt die Alkylenhaloïde (S. 113) mit Silberacetat und Eisessig oder mit Kaliumacetat:

$$\begin{matrix}CH_2J\\CH_2J\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3COOAg\\CH_3COOAg\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\end{matrix} + 2AgJ$$

Aethylendiacetat.

Da man die Alkylene, aus denen durch Addition von Halogenen die Alkylenhaloïde entstehen, aus einwerthigen Alkoholen durch Wasserentziehung darstellen kann, so vermittelt diese Reaction die Umwandlung einwerthiger Alkohole in zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

Die so erhaltenen Essigsäureester werden durch Destillation gereinigt und dann mit Aetzkali verseift (C. 1899 I, 968):

$$\begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\end{matrix} + \begin{matrix}KOH\\KOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix} + 2CH_3COOK.$$

Eine directe Umwandlung der Alkylenhaloïde in Glycole lässt sich auch Sezielen durch Erhitzen mit Wasser (A. **186**, 293), Wasser- und Bleioxyd, oder Natrium- oder Kaliumcarbonat.

2. Man schüttelt die Alkylene C_nH_{2n} mit wässeriger unterchloriger räure und zerlegt die Chlorhydrine mit wässerigem Silberoxyd:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2Cl\end{matrix} \xrightarrow{AgOH} \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}.$$

3. Oxydation der Olefine a) mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (S. 102; Wagner, B. **21**, 1230), b) mit H_2O_2. So entsteht aus Aethylen: Aethylenglycol, aus Isobutylen: Isobutylenglycol $(CH_3)_2C(OH).CH_2OH$:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix} + O + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

4. Aus Diaminen mit salpetriger Säure (S. 189).

Da man diese Diamine aus den entsprechenden Nitrilen zweibasischer Säuren und die Nitrile aus den Alkylenhaloïden gewinnen kann, so verknüpfen diese Reactionen nicht nur die genannten Körperklassen, sondern sie vermitteln auch den Aufbau von Glycolen:

CH_2Br	CH_2CN	$CH_2CH_2NH_2$	CH_2CH_2OH
CH_2 ⟶	CH_2 ⟶	CH_2 ⟶	CH_2
CH_2Br	CH_2CN	$CH_2CH_2NH_2$	CH_2CH_2OH
Trimethylen-bromid	Trimethylen-cyanid	Pentamethylen-diamin	Pentamethylen-glycol.

5a. Einige Glycole hat man durch Reduction entsprechender Aldehyde oder Ketone dargestellt, so das αγ-Butylenglycol durch Reduction von *Aldol* (S. 364), das αε-Hexylenglycol aus γ-*Acetobutylalkohol* (S. 367), das βε-Hexylenglycol aus *Acetonylaceton* (S. 376).

5b. Aus Diketonen (S. 373) entstehen ditertiäre Glycole mit Magnesiumalkyljodiden, analog der Bildung tert. Alkohole aus Monoketonen (B. **35**, 2138):

$$CH_3CO.COCH_3 \xrightarrow{2JMgCH_3} (CH_3)_2C(OH).C(OH)(CH_3)_2$$

Kernsynthetische Bildungsweisen. 6. Ditertiäre Glycole entstehen neben secundären Alkoholen bei der Reduction der Monoketone (S. 239). Aus Aceton hat man so das Pinakon oder Tetramethylaethylenglycol (S. 342) dargestellt (Friedel). — Aehnlich wurde aus Acetaldehyd mit Magnesiumamalgam Dimethylaethylenglycol (S. 341) erhalten:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CO\\(CH_3)_2CO\end{matrix} \xrightarrow{2H} \begin{matrix}(CH_3)_2COH\\(CH_3)_2COH\end{matrix}, \quad \begin{matrix}CH_3CHO\\CH_3CHO\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_3CHOH\\CH_3CHOH\end{matrix}.$$

7. 1,3-Glycole werden aus Isobutyraldehyd für sich sowie im Gemenge mit anderen Aldehyden durch Condensation gewonnen.

a) Verwendet man Natriumacetat als Condensationsmittel, so entstehen basische Ester der Glycole; als Zwischenproduct ist dabei der dem Glycol entsprechende Aldehydalkohol (Aldol) anzunehmen.

b) Verwendet man zur Condensation alkohol. Kalilauge, so wird der zunächst entstehende bas. Ester verseift, und man erhält das sec.-prim. Glycol und das K-Salz der Carbonsäure (Lieben M. **17**, 68; **19**, 16):

$$3(CH_3)_2CH.CHO \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CHOH\\(CH_3)_2C.CH_2O.CO.CH(CH_3)_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2CH.CHOH\\(CH_3)_2C.CH_2OH\end{matrix} + (CH_3)_2CH.COOH.$$

Eigenschaften. Die einfachsten Glycole sind neutrale dicke Flüssigkeiten, die allen Eigenschaften nach in der Mitte zwischen den einwerthigen Alkoholen und dem dreiwerthigen Glycerin stehen. Mit der Anzahl der in einem Körper enthaltenen alkoholischen OH-Gruppen nimmt die Löslichkeit desselben in Wasser zu, während die Löslichkeit in Alkohol und namentlich in Aether abnimmt; zugleich tritt eine beträchtliche Erhöhung der Kochpunkte ein, und die Körper gewinnen einen süssen Geschmack, indem so ein allmählicher Uebergang von den Kohlenwasserstoffen zu den Zuckerarten stattfindet. Die einfacheren Glycole besitzen bereits einen süsslichen Geschmack, sind in Wasser sehr leicht, in Aether aber nur wenig löslich und kochen weit höher, um etwa 100°, als die entsprechenden einwerthigen Alkohole. Mit der Zahl und Grösse der Alkylgruppen wächst bei den höheren Homologen die Löslichkeit in Aether und der Geschmack wird schärfer, bei manchen brennend.

Verhalten: 1. Gegen wasserentziehende Mittel: a) Die 1,2-Glycole werden durch Erhitzen mit Chlorzink, P_2O_5, mit verdünnten Säuren oder auch Wasser auf höhere Temperatur in Aldehyde und Ketone umgewandelt, z. B.: $CH_3.CH(OH).CH_2OH \longrightarrow CH_3.CH_2.CHO$ und $CH_3.CO.CH_3$ (vgl. Umlagerung des Pinakons S. 342). b) Die 1,4- und 1,4-Glycole liefern cyclische Oxyde (s. diese S. 343). c) Die 1,3-Glycole bilden neben cyclischen Oxyden Aldehyde und Ketone (M. **23**, 60). 2. Bei der Oxydation gehen manche Glycole, besonders primäre, in die entsprechenden Oxydationsprodukte über, s. Aethylenglycol; andere zerfallen unter Spaltung der Kohlenstoffkette. 3. Ueber das Verhalten gegen Halogenwasserstoffsäuren, Salpetersäure, conc. Schwefelsäure, Säurechloride und Säureanhydride s. Ester der Glycole S. 346.

1. **Aethylenglycol**, *Glycol [1,2-Aethandiol]* $CH_2OH.CH_2OH$, F. −11,5°, Kp. 197,5°, D_0 1,125, mischt sich mit Wasser und Alkohol, ist aber in Aether wenig löslich. Es bildet sich aus Aethylen nach den allg. Bildungsw. S. 338 durch Vermittlung von Aethylenbromid, Aethylenchlorhydrin oder durch unmittelbare Oxydation: ferner aus Aethylenoxyd durch Aufnahme von Wasser:

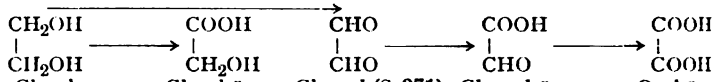
$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix}$$

Darstellung. Ein Gemenge von Aethylenbromid, Kaliumcarbonat und Wasser wird am Rückflusskühler gekocht, bis alles Aethylenbromid gelöst ist (A. **192**, 240, 250), zweckmässig nimmt man möglichst wenig Wasser und setzt das Aethylenbromid und das Carbonat in verschiedenen Posten zu; oder man wandelt das Aethylenbromid durch Kochen mit trockenem Kaliumacetat in das

Glycoldiacetat um, das durch Verseifen mit Aetzkali in Glycol übergeführt wird (B. **29**, R. 287; C. 1899 I, 968).

Verhalten. 1. Mit Zinkchlorid auf 250° erhitzt verwandelt es sich unter Wasserabgabe in *Aethylaldehyd* und *Crotonaldehyd*; mit Wasser bei 210° entsteht nur Acetaldehyd.

2. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Glycolsäure und Glyoxal, Glyoxylsäure und Oxalsäure. Das erste Oxydationsprodukt, der Glycolaldehyd (S. 364), wird zu leicht weiter oxydirt:

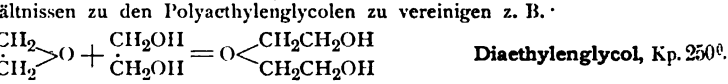


3. Auch beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird Glycol unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure oxydirt.

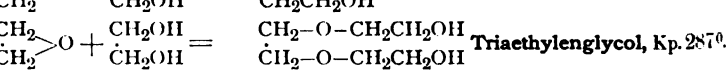
4. Mit Salzsäure liefert es bei 160° *Glycolchlorhydrin*, bei 200° *Aethylenchlorid*. 5. Letzteres entsteht auch aus Glycol durch PCl_5. 6. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht *Glycoldinitrat*, 7. mit conc. Schwefelsäure die *Glycolschwefelsäure*. 8. Mit Säurechloriden oder Säureanhydriden entstehen die Mono- und Di-ester des Glycols.

Glycolate. Metallisches Natrium löst sich in Glycol zu Natriumglycolat $C_2H_4\begin{smallmatrix}OH\\ONa\end{smallmatrix}$ und beim Erhitzen auf 170° zu Dinatriumglycolat $C_2H_4(ONa)_2$; beide sind weisse krystallinische Körper, aus denen durch Wasser Glycol zurückgebildet wird. Bei der Einwirkung der Haloïdverbindungen der Alkoholradicale geben sie die entsprechenden Aether.

Polyaethylenglycole. An das Glycol reihen sich die Polyaethylenglycole. Wie das Aethylenoxyd unter Wasseraufnahme in Glycol übergeht, so vermögen sich Aethylenoxyd und Glycol bei 100° in verschiedenen Verhältnissen zu den Polyaethylenglycolen zu vereinigen z. B.:



Diaethylenglycol, Kp. 250°.



Triaethylenglycol, Kp. 287°.

Die Polyglycole bilden dicke, hoch kochende Flüssigkeiten, welche sich den Glycolen ganz ähnlich verhalten. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure können sie zu Aethersäuren oxydirt werden; so entsteht aus Diaethylenglycol *Diglycolsäure*.

2. **Propylenglycole** $C_3H_6(OH)_2$. Die beiden der Theorie nach möglichen Propylenglycole sind bekannt.

Trimethylenglycol [1,3-*Propandiol*] $CH_2OH.CH_2CH_2OH$, Kp. 216°, D_0 1,065, entsteht aus Trimethylenbromid (B. **16**, 393), ferner aus Glycerin durch Schizomycetengährung neben *n-Butylalkohol* (B. **20**, R. 706). Bei gemässigter Oxydation bildet es β-*Oxypropionsäure* oder *Hydracrylsäure*.

α-**Propylenglycol** [1,2-*Propandiol*] $CH_3.CH(OH).CH_2(OH)$, Kp. 188°, D_0 1,015, entsteht aus Propylenbromid oder -chlorid (S. 117) und wird am bequemsten durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat gewonnen (B. **13**, 1805). Bei der Oxydation mittelst Platinschwarz bildet es gew. *Milchsäure*, mit Chromsäure: *Essigsäure*. Durch Reduction mit HJ geht es in Isopropylalkohol und Isopropyljodid über. Beim Erhitzen mit Wasser auf ca. 190° gibt es Propylaldehyd und Aceton. Es enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und wird durch Vergährung mittelst *Bacterium termo* optisch activ (B. **14**, 843).

3. **Butylenglycole** $C_4H_8(OH)_2$. Von den 6 theoretisch möglichen Butylenglycolen sind 5 bekannt.

Folgende drei Butylenglycole wurden aus Butylenbromiden erhalten: α-**Butylenglycol** $CH_3CH_2CH(OH)CH_2(OH)$, Kp. 192°; βγ-**Butylenglycol** $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$, Kp. 184°, entsteht auch aus Acetaldehyd mit Magnesiumamalgam (C. 1902 I, 743); **Isobutylenglycol** $(CH_3)_2C(OH)CH_2(OH)$, Kp. 177°, entsteht auch aus α-Oxyisobutyraldehyd mit Alkali neben α-Oxyisobuttersäure (S. 364).

β-**Butylenglycol** [1,3-*Butandiol*] $CH_3CH(OH)CH_2CH_2OH$, Kp. 207°, aus *Aldol* (S. 364) durch Reduction.

Tetramethylenglycol [1,4-*Butandiol*] $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, Kp. 202 bis 203°, aus Tetramethylen-dinitramin mit Schwefelsäure (B. **23**, R. 506), sowie durch Reduction des Succindialdehydes (S. 372) mit Aluminiumamalgam erhalten, besitzt einen unangenehmen lauchartigen Geruch (B. **85**, 1187); sein Diamylaether entsteht durch Electrolyse aus β-Amyloxypropionsäure (C. 1901 I, 613).

4. **Amylenglycole** $C_5H_{10}(OH)_2$.

Folgende Amylenglycole wurden aus Amylenbromiden bereitet: β-**Amylenglycol** $CH_3CH_2CH(OH)CH(OH)CH_3$, Kp. 187°; α-**Isoamylenglycol** $(CH_3)_2CHCH(OH)CH_2OH$, Kp. 206°; β-**Isoamylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH(OH)CH_3$, Kp. 177°. γ-**Isoamylenglycol** $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2OH$, Kp. 203° (B. **29**, R. 92). [2,4-**Pentandiol**] $CH_3CH(OH)CH_2CH(OH)CH_3$, Kp. 177°, aus Acetylaceton (S. 375) durch Reduction.

γ-**Pentylenglycol** $CH_3CH(OH)CH_2CH_2CH_2OH$, kocht bei 219° unter theilweiser Spaltung in γ-Pentylenoxyd (S. 345) und Wasser. Es entsteht aus Aceto-propylalkohol (S. 367) durch Reduction.

Pentaglycol $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, F. 129°, Kp. 206°, entsteht durch Condensation von Isobutyraldehyd und Formaldehyd in wässeriger Lösung mit Kalk (A. **289**, 38); gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure Isovaleraldehyd und Isopropylmethylketon neben einem polymeren cyclischen Oxyd (C. 1900 II, 31).

Pentamethylenglycol $HO.CH_2.CH_2CH_2CH_2CH_2OH$, Kp. 260°, ist aus *Pentamethylendiamin* nach Bildungsweise 4 (S. 338) erhalten worden.

5. **Hexylenglycole** $C_6H_{12}(OH)_2$.

Hexamethylenglycol [*Hexan*-1,6-*diol*], Kp. 235—240°, ist aus Hexamethylendibromid, sein Diaethylaether aus Aethyl-γ-chlorpropylaether $CH_2CH_2CH_2Cl$ mit Natrium erhalten worden (B. **27**, 217, R. 735).

δ-**Hexylenglycol** $CH_3CH(OH)[CH_2]_3.CH_2OH$, Kp.$_{710}$ 235° aus Aceto-*butylalkohol* (S. 367), geht leicht in δ-Hexylenoxyd über.

2,5-**Hexylenglycol** [*Hexan*-2,5-*diol*], Kp.$_{750}$ 217°, ist durch Reduction von Acetonylaceton mit Natriumamalgam leicht zugänglich (B. **35**, 1335; M. 21, 99).

2,4-**Isohexylenglycol** [*Pentan*-2-*methyl*-2,4-*diol*] $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH(OH)CH_3$, Kp.$_{740}$ 190—194°, aus Diacetonalkohol mit Aluminiumamalgam (C. 1900 I, 455).

Pinakon, *Tetramethylaethylenglycol* $(CH_3)_2C(OH).C(OH).(CH_3)_2 + 6H_2O$, F. 42°, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Tafeln, (daher der Name von πίναξ Tafel), die an der Luft verwittern. Wasserfrei schmilzt es bei 38° und kocht bei 171—172°. Es entsteht neben Isopropylalkohol durch Reduction von Aceton mit Natrium oder durch Electrolyse (B. **27**, 454; C. 1900 II, 794) (s. Bildungsweise 7 S. 338), sowie auch aus Diacetyl (S. 338) mit $JMgCH_3$ nach Bildungsweise 5 b.

Merkwürdig ist seine bei den Ketonen (S. 239) bereits hervorgehobene Eigenschaft, mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure unter Wasserabspaltung und intramolecularer Atomverschiebung beim Erwärmen in Pinakolin oder Tertiärbutyl-methylketon (S. 247) überzugehen. Das mit dem Pinakolin isomere Tetramethylaethylenoxyd (S. 345) ist ebenfalls bekannt; es verbindet sich sehr leicht mit Wasser zu Pinakon.

Auf dieselbe Weise wie das Pinakon sind durch Reduction einer Reihe aliphatischer Ketone tetraalkylirte Aethylenglycole dargestellt worden, die man als Pinakone zu bezeichnen pflegt, und die sich gegen verd. SO_4H_2 und HCl ebenso wie das Pinakon selbst verhalten.

Eine Reihe höherer homologer 1,3-Glycole sind nach Bildungsweise 6 (S. 338) aus Isobutyraldehyd durch Condensation mit anderen Aldehyden mittels alkoholischem Kali dargestellt worden: **ββ-Dimethyltrimethylenglycol,** *Pentaglycol* $(CH_3)_2C(CH_2OH)_2$, s. o. S. 341, **αββ-Trimethyltrimethylenglycol** $CH_2(OH)C(CH_3)_2CH(OH)CH_3$, Kp. 207°, **αββ-Aethyldimethyltrimethylenglycol,** F. 81°, aus Isobutyraldehyd mit Acet- bez. Propionaldehyd, **αββ-Isopropyldimethyltrimethylenglycol,** F. 51°, Kp. 223°, aus Isobutyraldehyd allein; letzteres gibt bei der Oxydation zunächst eine Oxysäure und weiterhin Diisopropylketon.

Tetramethylaethylpropylenglycol $(CH_3)_2C(OH)CH(C_2H_5)C(OH)(CH_3)_2$, $Kp._{11}$ 128°, entsteht aus Aethylacetessigester (s. d.) mit $JMgCH_3$ (C. 1902 I, 1197). **Tetramethylbutylenglycol** $(CH_3)_2C(OH)CH_2CH_2C(OH)(CH_3)_2$, F. 93°, aus Acetonylaceton mit $JMgCH_3$ nach Bildungsweise 5 b (S. 338).

B. Ungesättigte Glycole, Olefinglycole, Acetylenglycole.

Ungesättigte zweisäurige Alkohole sind nur wenig untersucht, die einfachsten der Theorie nach denkbaren Vertreter sind nicht bekannt und vielleicht nicht existenzfähig.

Ueber die Auffassung des Furfurans als Oxyd eines unbekannten ungesättigten Glycols siehe S. 345. Ferner siehe Acetonylaceton S. 376.

Olefinglycolabkömmlinge sind das sog. Dipropionyl, das sog. Dibutyryl, Diisobutyryl und das sog. Diisovaleryl (vgl. S. 374), die Einwirkungsproducte von Natrium auf eine aetherische Lösung von Propionylchlorid, von Butyrylchlorid, von Isobutyrylchlorid und von Isovalerylchlorid; es sind Ester von Alkylacetylenglycolen (Klinger und Schmitz, B. **24**, 1271; B. **28**, R. 1000; J. pr. Ch. [2] **63**, 364).

Diaethylacetylenglycoldipropionat, *Dipropionyl* $\begin{matrix} C_2H_5.COCOC_2H_5 \\ C_2H_5.\ddot{C}OCOC_2H_5 \end{matrix}$, $Kp._{10}$ 108°. **Di-n-propylacetylenglycoldibutyrat,** *Dibutyryl* $\begin{matrix} C_3H_7.C.OCOC_3H_7 \\ C_3H_7.\ddot{C}.OCOC_3H_7 \end{matrix}$, $Kp._{12}$ 119—130°. **Diisobutylacetylenglycol-diisovaleriat,** *Diisovaleryl* $\begin{matrix} (CH_3)_2CH.CH_2 \\ (CH_3)_2CH.CH_2 \end{matrix}$ $\begin{matrix} C\_OCOC_4H_9 \\ \ddot{C}\_OCOC_4H_9 \end{matrix}$, $Kp._{12}$ 145—155°. Diese Verbindungen liefern beim Verseifen

statt der Alkylacetylenglycole die entsprechenden α-Ketonalkohole, das Butyroïn, Isovaleroïn etc. (S. 367).

Ein **Diacetylenglycol** ist das **Hexadiindiol** $CH_2(OH)CiC-CiC.CH_2OH$, F. 111°, das durch Oxydation des aus Propargylalkohol (S. 148) und ammoniakalischem Kupferchlorid entstehenden Niederschlags mit Ferricyankalium erhalten wird (C. 1897 I, 281; II, 183).

Abkömmlinge der Glycole.

1. Alkoholaether der Glycole.

A. Die **Alkoholaether** der Glycole entstehen aus den Metallglycolaten durch Einwirkung von Alkyljodiden. Die Monoaethylaether des Glycols entstehen auch durch Vereinigung von *Aethylenoxyd* mit Alkohol:

$$\begin{matrix}CH_2ONa\\CH_2OH\end{matrix} + C_2H_5J = NaJ + \begin{matrix}CH_2OC_2H_5\\CH_2OH\end{matrix}$$ **Glycolmonoaethylaether,** Kp. 127°.

$$\begin{matrix}CH_2ONa\\CH_2ONa\end{matrix} + \begin{matrix}C_2H_5J\\C_2H_5J\end{matrix} = 2NaJ + \begin{matrix}CH_2OC_2H_5\\CH_2OC_2H_5\end{matrix}$$ **Glycoldiaethylaether,** Kp. 123°.

Durch Jodwasserstoff werden die neutralen Aether gespalten in Jodalkyle und Glycole (B. **26**, R. 719). Das Glycol selbst ist in verschiedener Art der Aetherbildung fähig. Ueber Phenylaether des Glycols s. Bd. II bei Phenol.

Mit den Alkoholaethern am nächsten verwandt sind die Polyaethylenalkohole, die im Anschluss an das Aethylenglycol (S. 340) bereits abgehandelt wurden. Das Diaethylenglycol verhält sich zum Glycol wie der Aethylaether zum Aethylalkohol:

$O<\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\CH_2CH_2OH\end{matrix}$ **Diaethylenglycol** erster Aether d. G. $O<\begin{matrix}CH_2.CH_3\\CH_2.CH_3\end{matrix}$ *Aethylaether.*

B. Cyclische Aether der Glycole, Alkylenoxyde.

Denkt man sich aus dem Diaethylenglycol, dem ersten Aether des Glycols, ein zweites Molecül Wasser abgespalten, so erhält man das **Diaethylenoxyd** $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O$, F. 9°, Kp. 102°, ein polymeres Aethylenoxyd (vgl. polym. Aldehyde), den zweiten Aether des Glycols. Dieser Körper entsteht aus dem rothen krystallinischen Bromadditionsproduct des Aethylenoxyds. $(C_2H_4O)_2Br_2$, F. 65°, Kp. 95°, durch Behandeln mit Quecksilber. **Aethylenmethylenaether,** *Glycolmethylenacetal* $\begin{matrix}CH_2.O\\CH_2.O\end{matrix}>CH_2$, Kp. 78°, aus Trioxymethylen, Aethylenglycol und Eisenchlorid (B. **28**, R. 109) oder syrupöser Phosphorsäure (C. 1899 I, 919) oder aus Glycol, Formaldehyd und Salzsäure (C. 1900 II, 1261). Isomer mit dem Diaethylenoxyd ist der:

Aethylenaethylidenaether $\begin{matrix}CH_2-O\\CH_2-O\end{matrix}>CHCH_3$, Kp. 82,5°, der durch Addition von Aethylidenoxyd an Aldehyd entsteht.

Im Diaethylenoxyd liegt ein cyclischer Doppeläther vor; zur Bildung derartiger Doppeloxyde scheinen auch einige 1,3-Glycole geeignet zu sein (M. **23**, 67). Man kennt aber auch einfache cyclische Aether oder Oxyde der Glycole; vom Glycol selber leitet sich ein dritter Aether ab, das Aethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>O$ (Würtz).

Die einfachen cyclischen Aether der Glycole, die Alkylenoxyde, entstehen verschieden leicht, je nachdem die bei den OH-Gruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen stehen oder nicht. Man nennt die Alkylenoxyde, bei denen der Sauerstoff zwei benachbarte Kohlenstoffatome verknüpft, α-Alkylenoxyde, die anderen β-, γ-, δ-Alkylenoxyde. 1. Das Aethylenoxyd selbst und die Alkylaethylenoxyde, sowie die meisten β-Alkylenoxyde (Trimethylenoxyd) stellt man dar aus den sog. *Chlor-* oder *Bromhydrinen* (S. 346), den Monohalogenestern der betreffenden Glycole durch Kalilauge:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\ \dot{C}H_2Cl\end{matrix} + KOH = \begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>O + KCl + H_2O.$$

2. Die γ- und δ-Alkylenoxyde (γ-Pentylenoxyd, Pentamethylenoxyd), sowie auch manche β-Alkylenoxyde erhält man durch Erhitzen der Glycole mit Schwefelsäure (B. **18**, 3285; **19**, 2843; M. **23**, 67):

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2CH_2OH\\ CH_2CH_2OH\end{matrix} \xrightarrow{SO_4H_2} CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>O + H_2O.$$

Die α-Glycole bilden hierbei, durch Abspaltung von Wasser, je nach ihrer Constitution: Aldehyde oder Ketone (S. 215 u. 239).

Während sich der Aethylenoxydring so leicht spalten lässt, dass das Aethylenoxyd zu Additionsreactionen ebenso befähigt ist, wie der mit ihm isomere Aethylaldehyd, sind die Ringe des Tetra- und Pentamethylenoxyds weit beständiger. Nur durch Halogenwasserstoffsäuren werden auch die letzteren aufgespalten.

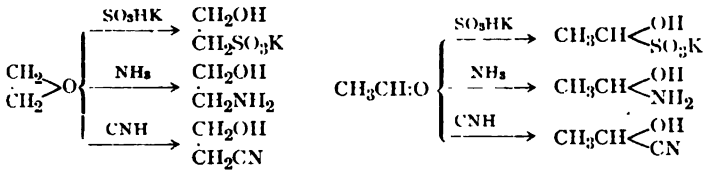
Aethylenoxyd $\begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}\!\!>O$, Kp. 12,5°, D_0 0,898, isomer mit Aethylaldehyd $CH_3.CHO$, ist eine aetherisch riechende bewegliche Flüssigkeit, die neutral reagirt, aber trotzdem aus manchen Metallsalzen allmählich Metalloxydhydrate abzuscheiden vermag (Magn. Rot. und Refract. s. B. **26**, R. 497):

$$MgCl_2 + 2\,|\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!\!>O + 2H_2O = 2\,|\begin{matrix}CH_2OH\\ CH_2Cl\end{matrix} + Mg\!<\!\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}.$$

Das Aethylenoxyd ist ausgezeichnet durch seine Additionsfähigkeit. 1. Es mischt sich mit Wasser und verbindet sich damit allmählich zu *Glycol*. 2. Mit nascirendem Wasserstoff geht es in Aethylalkohol über. 3. Mit Halogenwasserstoff vereinigt es sich zu den sog. Halogenhydrinen, den Monohalogenwasserstoffestern der Glycole, 4a. Mit Alkohol verbindet es sich zu Glycolmonaethylaether, 4b. mit Glycol zu Diaethylenglycol, 4c. mit diesem zu Triaethylenglycol u. s. w. 5. Mit Aldehyden liefert es Aethylenalkylidenaether (s. o.); 6. mit Essigsäure: Glycolmonacetat, 7. mit Essigsäureanhydrid: Glycoldiacetat. 8. Mit Natriumdisulfit liefert es isaethionsaures Natrium. 9. Ammoniak vereinigt sich mit Aethylenoxyd zu Oxaethylamin. 10. Blausäure bildet mit ihm das Nitril der *Aethylenmilchsäure* oder *Hydracrylsäure*, aus dem man mit Salzsäure die Aethylenmilchsäure selbst erhalten kann. 11. Mit Natriummalonsäureester verbindet sich Aethylenoxyd s. Oxaethylmalonsäureester.

Ueber Addition von Aethylenoxyd mit Magnesiummethylbromid zu $CH_3CH_2.CH_2O.MgBr$ und $Br.CH_2.CH_2.OMgCH_3$ s. C. 1902 I, 856. Durch etwas Kalilauge wird das Aethylenoxyd bei 50—60° polymerisirt (B. **28**, R. 293).

Zum Vergleich stellen wir folgende Additions-Reactionen von Aethylenoxyd und Aldehyd nebeneinander:



α-**Propylenoxyd** $\begin{matrix}CH_2CH\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 35°, **Isobutylenoxyd** $\begin{matrix}(CH_3)_2C\cdot\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 51—52°, s-**Dimethylaethylenoxyd**, Kp. 56—57°, s-**Methylaethyl-aethylenoxyd**, Kp. 80°. **Isopropylaethylenoxyd**, Kp. 82°. **Trimethylaethylenoxyd**, Kp. 75—76°, **Tetramethylaethylenoxyd**, Kp. 95—96°, auch aus Tetramethylaethylenbromid mit PbO und Wasser entstehend (C. 1902 I, 628), verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit Wasser zu Pinakon (S. 342).

Trimethylenoxyd $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 50°, Darstellung S. **344**; Homologe siehe M. **23**, 67.

Tetramethylenoxyd, *Tetrahydrofurfuran* $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 57° (B. **25**, R. 912). 2,5 **Hexylenoxyd**, $\alpha\alpha_1$-*Dimethyltetrahydrofurfuran* Kp. 93° (B. **35**, 1336). **Diisokrotyloxyd** $\begin{matrix}CH_2C(CH_3)_2\\CH_2C(CH_3)_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 113°. **Diisoamylenoxyd** $\begin{matrix}CH_2C(C_2H_5)\cdot\\CH_2C(C_2H_5)\cdot\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 160° (C. 1899 I, 774, 775). γ-**Pentylenoxyd** $\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 77° (S. 341; B. **22**, 2571).

Pentamethylenoxyd $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 82° (B. **27**, R. 197).

δ-**Hexylenoxyd** $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2—CH(CH_3)\\CH_2—CH_2\end{matrix}\!>\!O$, Kp. 104°, verbindet sich nicht mit Ammoniak (B. **18**, 3283).

Anhang. Dem Tetramethylenoxyd entspricht das **Furfuran**, das wir als cyclischen Aether eines unbekannten, ungesättigten Glycols auffassen können. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieses Glycol existenzfähig wäre, es sollte sich vielmehr umlagern in Succindialdehyd (S. 372).

CH_2CH_2OH	CH_2CH_2	$CH=CHOH$	$CH=CH$
CH_2CH_2OH	$CH_2CH_2\!>\!O$	$CH=CHOH$	$CH=CH\!>\!O$
Tetramethylenglycol	Tetramethylenoxyd	unbekannt	Furfuran.

Denkt man sich den Sauerstoff des Furfurans durch Schwefel und die NH-Gruppe ersetzt, so erhält man das Thiofurfuran, wegen seiner ausserordentlichen Aehnlichkeit mit dem Benzol: **Thiophen** genannt, und das **Pyrrol.**

Abgesehen davon, dass die Bindungsverhältnisse in den Ringen dieser heterocyclischen Verbindungen noch nicht völlig sicher erkannt sind, lassen sich auf:

$CH=CH$	$CH=CH$	$CH=CH$
$CH=CH\!>\!O$	$CH=CH\!>\!S$	$CH=CH\!>\!NH$
Furfuran	Thiophen	Pyrrol

so zahlreiche Körper zurückführen, welche dieselben Ringe enthalten, dass es

zweckmässig ist, diese Verbindungsfamilien später in Gemeinschaft mit anderen verwandten Klassen heterocyclischer Verbindungen abzuhandeln.

2. Ester der zweisäurigen Alkohole oder Glycole.

A. **Ester anorg. Säuren.** a) **Haloïdester der Glycole.** Von den Glycolen und einbasischen Säuren leiten sich neutrale und basische Ester ab. Die neutralen oder secundären Haloïdester der Glycole sind die Dihalogensubstitutionsproducte der Paraffine, bei denen die Halogenatome an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehen; sie sind isomer mit den *Aldehydhaloïden* (S. 229) und *Ketonhaloïden* (S. 248) von gleich grossem Kohlenstoffgehalt z. B.:

CH_2Cl		CH_2Cl			$CHCl_2$		CH_3
$CHCl$	und	CH_2	sind isomer mit		CH_2	und	CCl_2
CH_3		CH_2Cl			CH_3		CH_3
Propylen-chlorid		Trimethylen-chlorid			Propyliden-chlorid (S. 230)		Chloracetol (S. 248).

Die basischen oder primären Haloïdester der Glycole bezeichnet man als *Halogenhydrine*.

Die **Halogenhydrine** werden erhalten: 1. Aus den Glycolen durch Erhitzen mit HCl- und HBr-Säure: $\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OH\end{matrix} + HCl = H_2O + \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2Cl.\end{matrix}$

Mit Jodwasserstoff findet beim Erhitzen eine weiter gehende Einwirkung statt: aus Aethylenglycol entsteht Jodaethyl (S. 161).

2. Durch Addition von unterchloriger Säure Cl.OH (s. Anorg. Ch.) an Olefine, wobei die OH-Gruppe vorwiegend an das wasserstoffärmere C-Atom tritt (J. pr. Ch. [2] **64**, 102, 387; vgl. C. 1902 I, 1316):

$$\begin{matrix}CH_2\\\|\\C(CH_3)_2\end{matrix} + Cl.OH = \begin{matrix}CH_2Cl\\|\\C(CH_3)_2OH.\end{matrix}$$

3. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Aethylenoxyd und seine Homologen: $\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + HCl = \begin{matrix}CH_2OH\\|\\CH_2Cl.\end{matrix}$

Glycolchlorhydrin, *Aethylenchlorhydrin* $CH_2Cl.CH_2OH$, Kp. 128^0. **Glycolbromhydrin,** Kp. 150^0, entsteht auch aus Glycolbromacetin (S. 350) durch Kochen mit Methylalkohol; ebenso wird **Glycoljodhydrin,** $Kp._{16}$ 78^0, aus dem Jodacetin erhalten (C. 1901 I, 1356). Das Jodhydrin wird durch Erwärmen mit Bleihydroxyd glatt in Acetaldehyd übergeführt (C. 1900 II, 31). **Trimethylenglycolchlorhydrin,** *γ-Chlor-n-propylalkohol* $CH_2Cl.CH_2CH_2OH$, Kp. 160^0, aus dem Trimethylenglycol mit HCl-Säure. **α-Propylenglycol-α-chlorhydrin** $CH_3.CH(OH).CH_2Cl$, Kp. 127^0, aus Allylchlorid durch verdünnte Schwefelsäure, sowie durch Addition von ClOH an Propylen. **Isobutylenglycol-α-chlorhydrin** $(OH)C(CH_3)_2.CH_2Cl$, Kp. 129^0, ist auch aus Chloraceton mit $Mg(CH_3)J$ dargestellt worden (C. 1902 I, 1093). **β-Aethoxy-α-chlorbutan,** Kp. 141^0, aus α,β-Dichloraether und Zinkaethyl (B. **28**, 3111).

Die primären Haloïdester können auch als Substitutionsproducte der einwerthigen Alkohole aufgefasst werden: Glycolchlorhydrin als Monochloraethylalkohol (S. 140). 1. Durch nascirenden Wasserstoff werden die Halogenhydrine in *primäre Alkohole* umgewandelt. 2. Durch Oxydation entstehen aus Halogenhydrinen, die gleichzeitig primäre Alkohole sind, Halogenfettsäuren, aus

Glycolchlorhydrin: *Monochloressigsäure*; aus Trimethylenglycolchlorhydrin: *β-Chlorpropionsäure*. 3. Durch Alkalien gehen sie in Alkylenoxyde (S. 344) über. 4. Mit Salzen von organischen Säuren liefern sie basische Ester der Glycole, z. B. Glycolchlorhydrin mit Kaliumacetat: Glycolmonacetat $CH_3COO.CH_2.CH_2.OH$. 5. Durch Cyankalium werden sie in Nitrile von Oxysäuren übergeführt.

In naher Beziehung zu den Halogenhydrinen stehen die durch Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Aethylen (S. 98) entstehenden Verbindungen wie **Quecksilberaethanoljodid** $HOCH_2.CH_2HgJ$ und **Quecksilberaetherjodid** $O(CH_2.CH_2HgJ)_2$, welche bei der Behandlung mit Jod **Glycoljodhydrin** (siehe oben) bez. **β-Dijodaether** $O(CH_2.CH_2J)_2$ liefern (B. **33**, 1641; **34**, 1385).

Neutrale Haloïdester der Glycole sind die wichtigsten Ausgangsmaterialien zur Gewinnung der Glycole, vgl. die Bildungsweise 1. und 4. der Glycole S. 337, 338.

Bildungsweisen: 1. Durch Addition von Halogenen an Olefine, z. B. aus Aethylen: Aethylenchlorid, -bromid, -jodid:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix} + Cl_2 = \begin{matrix}CH_2Cl\\ \vdots\\ CH_2Cl\end{matrix}; \quad \begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix}CH_2Br\\ \vdots\\ CH_2Br\end{matrix}; \quad \begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix} + J_2 = \begin{matrix}CH_2J\\ \vdots\\ CH_2J\end{matrix}.$$

2. Aus Paraffinen und Monohalogenparaffinen durch Substitution:

$$\begin{matrix}CH_3\\ \vdots\\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow{Cl_2} \begin{matrix}CH_2Cl\\ \vdots\\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow[(Fe)]{Cl_2} \begin{matrix}CH_2Cl\\ \vdots\\ CH_2Cl\end{matrix}.$$

3. Aus Diolefinen (S. 109) und monohalogensubstituirten Olefinen durch Anlagerung von Halogenwasserstoff, wobei es von der Temperatur, der Concentration u. a. Bedingungen abhängt, ob die beiden oder nur eines der beiden möglichen Isomeren durch die Anlagerung sich bilden:

$$\begin{matrix}CHBr_2\\ \vdots\\ CH_3\end{matrix} \xleftarrow{\text{verd. HBr}} \begin{matrix}CHBr\\ \vdots\\ CH_2\end{matrix} \xrightarrow{\text{conc. HBr}} \begin{matrix}CH_2Br\\ \vdots\\ CH_2Br\end{matrix}.$$

4. Aus Glycolen und Glycolhalogenhydrinen durch HCl, HBr oder HJ, wobei das zweite OH schwieriger und erst bei höherer Temperatur ersetzt wird als das erste.

5. Aus Glycolen mit PCl_5.

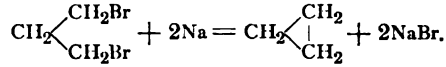
6. Aus Bromiden sind mit KJ Jodide, mit $HgCl_2$ Chloride erhalten worden.

Eigenschaften: Die einfachen Dichlor- und Dibromwasserstoffsäureester der Glycole oder Olefindichloride und -dibromide sind unzersetzt flüchtig, die Dijodide zersetzen sich leicht am Licht und bei der Destillation in Olefine und Jod. Die Aethylendihaloïde riechen angenehm, etwas süsslich.

Umwandlungen: 1. Durch Natrium entstehen aus Dihalogenparaffinen Olefine:

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\ |\\ CH_2Cl\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}CHCl_2\\ |\\ CH_3\end{matrix} \xrightarrow{2Na} \begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CH_2\end{matrix}.$$

Bemerkenswerth ist die Bildung von *Trimethylen* aus Trimethylenbromid und Natrium oder Zink:



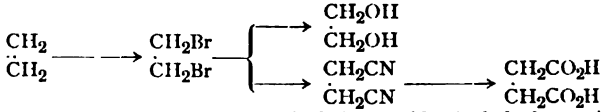
2. Durch nascirenden Wasserstoff gehen die Dihalogenparaffine wie die Monohalogenparaffine in Paraffine zurück. Umkehrung der Substitution: Rückwärtssubstitution (S. 112).

3. Mit alkoholischem Kali erwärmt, gehen die Dihalogenparaffine unter Abspaltung von Halogenwasserstoff in Monohalogenolefine und Acetylene über (S. 105).

4. Durch geeignete Reagentien lassen sich Dihalogenparaffine in die entsprechenden Glycole (S. 337) oder deren Ester umwandeln. Beim Erhitzen mit Wasser entstehen zunächst Monohalogenhydrine, als Endprodukte Ketone und Aldehyde (vgl. M. **23**, 64; C. 1902 I, 628; II, 19).

5. Mit Ammoniak liefern die Olefindihaloïde die Alkylendiamine (S. 359).

6. Mit Cyankalium gehen sie in Nitrile halogensubstituirter einbasischer Säuren und in Nitrile von Dicarbonsäuren über, Körperklassen, deren Zusammenhang mit den Glycolen sie vermitteln:



Aethylencyanid Aethylenbernsteinsäure.

Aethylenhaloïde: Aethylenchlorid, *Elaylchlorid, Oel der holländischen Chemiker* $CH_2Cl.CH_2Cl$, Kp. 84°, kann durch Einleiten von Aethylen in ein schwach erwärmtes Gemisch von 2 Theilen Braunstein, 3 Theilen Kochsalz, 4 Theilen Wasser und 5 Theilen Schwefelsäure bereitet werden (A. **94**, 245). Es ist unlöslich in Wasser, riecht angenehm, schmeckt süss; D_4 1,2808.

Aethylenbromid $CH_2Br.CH_2Br$, F. +9°, Kp. 131°, wird durch Einleiten von Aethylen in Brom hergestellt, das in einen weiten rechtwinklig gebogenen Kühler gefüllt und mit etwas Wasser überschichtet wird (A. **168**, 64). Es bildet sich auch beim Erhitzen von Aethylbromid, Brom und Eisendraht auf 100° (B. **24**, 4249).

Aethylenjodid $CH_2J.CH_2J$, F. 81°, wird durch Einleiten von Aethylen in einen Brei von Jod und Aethylalkohol erhalten (J. 1864, 345).

Geschichte der Alkylenhaloïde: Das Aethylenchlorid wurde im Jahre 1795 von den vier holländischen Chemikern Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh bei dem Studium der Einwirkung von Chlor auf Aethylen zuerst als ölförmiges Reactionsproduct erhalten. Sie

nannten daher das Aethylen »*gaz huileux*« »*öliges Gas*«, eine Bezeichnung, die Fourcroy in »*gaz oléfiant*«, »*ölbildendes Gas*«, umänderte (vgl. Roscoe und Schorlemmer, Org. Ch. I, 647). Aus diesem Ausdruck wurde später der Reihenname »*Olefine*« gebildet. Das Aethylenbromid erhielt 1826 Balard, der Entdecker des Broms, durch Einwirkung von Brom auf Aethylen (A. chim. physik. [2] **32**, 375). 1821 stellte Faraday das Aethylenjodid durch Einwirkung von Jod auf Aethylen im Sonnenlicht dar.

Propylenhaloïde, 1,2-*Dihalogenpropane* $CH_3CHX.CH_2X$ und **Trimethylenhaloïde**, 1,3-*Dihalogenpropane* $CH_2X.CH_2.CH_2X$. Die Propylenhaloïde entstehen durch Addition der Halogene an Propylen und Anlagerung von Halogenwasserstoffen an Allylhaloïde bei 100°. Trimethylenbromid bildet sich aus Allylbromid und Bromwasserstoff bei −20° und neben Propylenbromid bei der Behandlung von Trimethylen mit Brom in Bromwasserstoffsäure (C. 1899 I, 731; 1900 II, 465). $HgCl_2$ und KJ wandeln das Trimethylenbromid in Trimethylenchlorid und Trimethylenjodid um.

Propylenchlorid, Kp. 97°; Trimethylenchlorid, Kp. 119°.
Propylenbromid, „ 141°; Trimethylenbromid, „ 165°.
Propylenjodid zers. s. ; Trimethylenjodid zers. s.

Höhere homologe Polymethylenhaloïde (J. pr. Ch. [2] **89**, 542; B. **27**, R. 735). **Tetramethylenbromid**, 1,4-*Dibrombutan* $CH_2Br[CH_2]_2CH_2Br$, Kp.$_{15}$ 85°, und **Tetramethylenjodid**, Kp.$_{15}$ 126° unter Zers., werden auch aus dem die Diamylaether des Tetramethylenglycols (S. 341) mit HBr- oder HJ-Säure erhalten (C. 1901 I, 610). **Pentamethylenbromid**, 1,5-*Dibrompentan* $CH_2Br[CH_2]_3CH_2Br$, Kp. 205°. **Hexamethylenbromid**, 1,6-*Dibromhexan* $CH_2Br[CH_2]_4CH_2Br$, Kp. 243°. Das 2,5-**Dibromhexan** $CH_3.CHBr.CH_2.CH_2.CHBr.CH_3$ wird aus dem 2,5-Hexylenglycol (S. 341), aus Butallylmethylcarbinol oder aus Diallyl (S. 109) mit HBr-Säure als Gemisch stereomerer Formen gewonnen, von denen die eine (Racemform) bei 38° schmilzt, während die andere (Mesoform) flüssig ist, Kp.$_{20}$ 100° (B. **34**, 2569; **35**, 1337). Durch Natrium gehen diese Verbindungen ebenso in Cycloparaffine (Bd. II) über, wie aus Trimethylenbromid mit Natrium Trimethylen entsteht. Aus Natriummalonsäureester, Natriumacetessigester und Polymethylenbromiden entstehen Cycloparaffincarbonsäureester (Bd. II). — **Tetramethylaethylenchlorid** $(CH_3)_2CCl.CCl(CH_3)_2$ F. 159°, aus Pinakon mit HCl (C. 1900 II, 1061). Gemischte neutrale Haloïdester der Glycole, die zwei verschiedene Halogenatome enthalten, sind ebenfalls bekannt.

b) **Ester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.** **Glycoldinitrat** $C_2H_4(O.NO_2)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht beim Erwärmen von Aethylenjodid mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung oder durch Auflösen von Glycol in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure:

$$C_2H_4(OH)_2 + 2NO_2.OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2H_2O.$$

Letztere Reaction ist für alle Hydroxylverbindungen: die mehrwerthigen Alkohole und polyhydrischen Säuren, charakteristisch; der Wasserstoff des Hydroxyls wird durch die Gruppe NO_2 ersetzt.

Glycoldinitrat ist eine in Wasser unlösliche gelbe Flüssigkeit, D.$_8$ 1,483 welche beim Erhitzen explodirt, ähnlich dem sog. Nitroglycerin. Durch Alkalien wird der Ester in Salpetersäure und Glycol verseift.

Glycolschwefelsäure $C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.SO_2.OH\end{matrix}$, beim Erwärmen von Glycol mit Schwefelsäure entstehend, ist der Aethylschwefelsäure (S. 164) ganz ähn-

lich und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Glycol und Schwefelsäure.

B. **Ester von Carbonsäuren.** Bei den Fettsäuren haben wir die Esterbildung mit einwerthigen Alkoholen kennen gelernt. Dieselben Methoden führen zu den Estern der Fettsäuren mit zweiwerthigen Alkoholen oder Glycolen.

1. Aus Haloïdestern der Glycole: Halogenhydrinen und Alkylenhaloiden mit fettsauren Salzen:

$$\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2Cl\end{matrix} + CH_3CO_2K = \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2OCO.CH_3\end{matrix} + KCl.$$

2. Aus Glycolen mit freien Säuren, Säurechloriden oder Säureanhydriden.

3. Dazu kommt die Bildung derartiger Ester durch Addition von Säuren und Säureanhydriden an Alkylenoxyde, ähnlich wie sich Säureanhydride an Aldehyde addiren:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + (C_2H_3O)_2O = \begin{matrix}CH_2OCOCH_3\\CH_2OCOCH_3\end{matrix}$$

$$CH_3CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3CH(OCOCH_3)_2.$$

Glycoldiformin $C_2H_4(O.CHO)_2$, Kp.$_{25}$ 89°, aus Glycol mit einem Gemisch von Ameisensäure und Essigsäureanhydrid (C. **1900** II, 314).

Glycol-monoacetat $CH_2(OH).CH_2OCOCH_3$, Kp. 182°, ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Leitet man in dasselbe Chlorwasserstoffgas unter Erwärmen ein, so entsteht **Glycolchloracetin**, *Essigsäure-chloraethylester* $CH_2Cl.CH_2.O.C_2H_3O$, Kp. 144°; ebenso entsteht mit HBr: **Glycolbromacetin**, Kp. 163°, das mit JNa in **Glycoljodacetin**, Kp.$_{60}$ 110°, übergeführt werden kann (C. **1901** I, 1356).

Glycoldiacetat $C_2H_4(O.C_2H_3O)_2$ ist eine bei 186° kochende Flüssigkeit, D_0 1,128. Löst sich in 7 Th. Wasser.

α-Propylenglycoldiacetat $CH_3.C_2H_3(O.COCH_3)_2$, Kp. 186°, **Trimethylenglycoldiacetat** $(CH_2)_3(OCOCH_3)_2$, Kp. 210°.

Die Bildung der Säureester eignet sich zum Nachweis der Anzahl von Hydroxylgruppen in den mehrwerthigen Alkoholen, Zuckerarten und Phenolen. Besonders leicht erfolgt die Bildung der *Benzoësäureester*, indem man die Substanz mit Benzoylchlorid und Natronlauge schüttelt, wobei alle Hydroxyle benzoylirt werden (B. **21**, 2744; **22**, R. 668, 817). Ferner eignet sich dazu die Bildung der *Salpetersäureester* (s. Glycoldinitrat S. 349) und der *Carbaminsäureester* bei der Einwirkung der Isocyansäureester (s. diese) und namentlich des Phenylisocyansäureesters (s. d.).

Carbonsäureester ungesättigter Glycole s. S. 342.

8. Thioverbindungen der Glycole.

Vergleiche die Schwefelverbindungen der einsäurigen Alkohole (S. 167), der Aldehyde (S. 231) und der Ketone (S. 248).

A. **Mercaptane.** Die dem Aethylenglycol entsprechenden Mercaptane entstehen durch Behandlung von Monochlorhydrin und von Aethylenbromid mit Kaliumsulfhydrat.

Monothioaethylenglycol $CH_2SH.CH_2OH$ liefert mit NO_3H: *Isaethionsäure* (S. 352).

Dithioglycol, *Aethylenmercaptan*, *Aethylenthiohydrat* $HSCH_2.CH_2SH$, Kp. 146°, D. 1,12, riecht mercaptanähnlich. In Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Es zeigt die Reactionen eines Mercaptans (B. **20**, 461). **Trimethylenmercaptan** $HS(CH_2)_3SH$, Kp. 169° (B. **82**, 1370).

B. **Sulfide.** a) Alkylaether der Aethylenmercaptane: **Oxaethylaethylsulfid** $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$, Kp. 184°. **Aethylendimethylsulfid** $CH_3S.CH_2CH_2SCH_3$, Kp. 183°. **Aethylendiaethylsulfid,** Kp. 188°.

b) Vinylalkylaether des Aethylenmercaptans oder Sulfurane: **Vinylaethylaethylenmercaptan** $CH_2{=}CH.S.CH_2CH_2S.C_2H_5$, Kp. 214°, Bildung siehe weiter unten bei Sulfinverbindungen.

c) **Thiodiglycol** $HO.CH_2CH_2S.CH_2CH_2OH$, diese dem Diglycol entsprechende Thioverbindung ist ebenfalls bekannt (B. **19**, 3259). Dagegen ist das dem Aethylenoxyd entsprechende einfache Aethylensulfid nicht bekannt, wohl aber das dem Diaethylenoxydsulfid entsprechende **Diaethylenoxydsulfon** $O\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\rangle SO_2$, F. 130°, und das Diaethylendisulfid.

d) Cyclische Sulfide: **Diaethylendisulfid** $S\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\rangle S$, F. 112°, Kp. 200°, entsteht aus Aethylenmercaptan, Aethylenbromid und Natriumaethylat. Erwärmt man Aethylenbromid mit alkoh. Schwefelnatrium, so entsteht zunächst ein polymeres Aethylensulfid $(C_2H_4S)n$, F. 145°, das durch längeres Kochen mit Phenol in Diaethylendisulfid verwandelt wird (A. **240**, 305; B. **19**, 3263; **20**, 2967). **Trimethylendisulfid** $CH_2\langle\begin{matrix}CH_2.S\\CH_2.S\end{matrix}\rangle$, F. 75° (B. **32**, 1370).

e) Aethylenmercaptale und Aethylenmercaptole entstehen in analoger Weise aus Aethylenmercaptan durch Aldehyde, Ketone und HCl, wie die Mercaptale (S. 232) und Mercaptole (S. 249) aus Mercaptanen (B. **21**, 1473). **Aethylen-dithioaethyliden** $\begin{matrix}CH_2S\\CH_2S\end{matrix}\rangle CH.CH_3$, Kp. 173°.

f) **Diaethylentetrasulfid** $\begin{matrix}CH_2S{-}SCH_2\\CH_2S{-}SCH_2\end{matrix}$, F. 150°, aus Aethylenmercaptan durch Halogene, Sulfurylchlorid oder Hydroxylamin (B. **21**, 1470).

C. **Sulfinverbindungen.** Mit Aethyljodid verbindet sich Diaethylendisulfid zu **Diaethylendisulfidsulfinaethyljodid** $S\langle\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\rangle S\langle\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix}$, aus dem durch Destillation mit Natronlauge das sog. **Aethylsulfuran** $\begin{matrix}CH_2{-}S{-}C_2H_5\\CH_2{-}S{-}C_2H_5\end{matrix}$ (s. o.) gebildet wird, wobei eine Sprengung des 6-gliedrigen Diaethylendisulfidringes stattfindet. Mit anderen Alkyljodiden entstehen homologe Sulfinjodide, die bei gleicher Behandlung homologe Alkylvinylaethylenthioaether, die sog. Sulfurane liefern (A. **240**, 305; B. **19**, 3263; **20**, 2967).

D. **Sulfone.** Durch Oxydation der offenen und der cyclischen Disulfide mit Kaliumpermanganatlösung entstehen die Disulfone. Alle Sulfone, in welchen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich Sulfongruppen befinden, sind verseifbar (Stuffer'sche Regel, B. **26**, 1125).

a) Offene Sulfone: **Aethylen-diaethyl-disulfon** $\begin{matrix}CH_2SO_2C_2H_5\\|\\CH_2SO_2C_2H_5\end{matrix}$, F. 137°, entsteht 1. aus *Aethylendithioaethyl*, 2. aus Aethylenbromid und aethylsulfinsaurem Natrium, 3. aus aethylendisulfinsaurem Natrium und Aethylbromid. Aus den beiden letzteren Bildungsweisen hat man auf die 6-Werthigkeit des Schwefels in den Sulfonen geschlossen (B. **21**, R. 102).

b) Cyclische Sulfone; **Trimethylendisulfon** $\begin{matrix}CH_2SO_2\\CH_2SO_2\end{matrix}\rangle CH_2$, F.

204—205°. **Diaethylendisulfon** $\begin{matrix}CH_2—SO_2.CH_2\\ CH_2—SO_2.CH_2\end{matrix}$ (B. **26**, 1124; **27**, 3043) entsteht durch Oxydation aus Diaethylendisulfid.

E. **Sulfonsulfinsäuren u. Disulfinsäuren: Oxaethylsulfonmethylensulfinsäure** $HO.CH_2CH_2SO_2CH_2.SOOH$, syrupöse Masse. Ihr Baryumsalz entsteht bei der Aufspaltung des Trimethylendisulfons mit Barytwasser. Aus dieser Oxysulfinsäure bildet sich, wenn ihre Lösung unter 40° verdunstet, ein cyclischer Ester, der an die cyclischen Ester der Oxycarbonsäuren, an die Lactone erinnert: **Oxaethylsulfonmethylensulfinsäurelacton** $\begin{matrix}CH_2—O—SO\\ CH_2——SO_2\end{matrix}>CH_2$, F. 164° (B. **27**, 3043). **Aethylendisulfinsäure** $\begin{matrix}CH_2SOOH\\ CH_2SOOH\end{matrix}$ entsteht durch Reduction der *Aethylendisulfonsäure* (S. 354).

F. **Sulfonsäuren.**

Isaethionsäure, *Aethylenhydrinsulfosäure*, *Oxaethylsulfosäure* $HO.CH_2CH_2SO_3H$ ist mit der *Aethylschwefelsäure* $HO.SO_2OC_2H_5$ isomer (S. 164). Sie entsteht: 1. Durch Oxydation von Monothioaethylenglycol (S. 350) mit NO_3H. 2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Taurin oder Amidoisaethionsäure (vgl. Bildung von Glycolsäure aus Glycocoll S. 383).

$$H_2N.CH_2CH_2SO_3H + NOOH = HO.CH_2CH_2SO_3H + N_2 + H_2O.$$

3. Durch Erhitzen von Chlorhydrin mit Dikaliumsulfit. 4. Beim Kochen von *Aethionsäure* (S. 354) mit Wasser (B. **14**, 64; A. **223**, 198). 5. Aus Aethylenoxyd mit Monokaliumsulfit.

Die Isaethionsäure bildet eine dicke, schwierig zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrende Flüssigkeit. Ihre Salze sind sehr beständig und gut krystallisirbar.

Das Baryumsalz ist wasserfrei. Das Ammoniumsalz krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 135°; auf 210—220° erhitzt, geht es in das Ammoniumsalz der **Diisaethionsäure** $O(CH_2CH_2SO_3NH_4)_2$ (B. **14**, 65) über. Isaethionsäureaethylester, Kp. 120° (B. **15**, 947).

Durch Chromsäure geht die Isaethionsäure in *Sulfoessigsäure* über (s. d.). Durch PCl_5 wird sie in das **Chloraethylsulfosäurechlorid** $Cl.CH_2CH_2SO_2Cl$, Kp. 200°, umgewandelt, das auch beim Erhitzen von Aethandisulfochlorid entsteht (C. 1898 I, 21) und beim Kochen mit Wasser **Chloraethylsulfonsäure** $Cl.CH_2.CH_2.SO_2OH$ bildet (A. **228**, 212).

Taurin, *Amidoisaethionsäure*, *Amidoaethylsulfosäure* $\begin{matrix}CH_2NH_2\\ CH_2SO_3H\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_2——NH\\ CH_2—SO_3\end{matrix}$ (1824 von Gmelin entdeckt, von Redtenbacher 1846 der früher übersehene S-Gehalt erkannt) soll im Anschluss an die Isaethionsäure und Chloraethylensulfosäure schon hier beschrieben werden, da es zu den genannten Säuren in den nächsten genetischen Beziehungen steht. Es findet sich in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure (s. d.) in der Galle des Ochsen

daher der Name: von ταῦρος Ochse) und vieler anderer Thiere, wie auch in verschiedenen anderen thierischen Secreten. Es entsteht aus der Taurocholsäure durch Spaltung mit Salzsäure:

$$\underset{\text{Taurocholsäure}}{CH_2NH(C_{24}H_{39}O_4).CH_2SO_3H} \xrightarrow[H_2O]{HCl} \underset{\text{Taurin}}{CH_2NH_2.CH_2SO_3H} + \underset{\text{Cholsäure.}}{C_{24}H_{40}O_5}$$

Künstlich erhält man es durch Erhitzen der *Chloraethylsulfosäure* $CH_2Cl.CH_2.SO_3H$ mit wässerigem Ammoniak (Kolbe 1862, A. 122, 33).

Diese Synthese setzt die Synthese des Aethylens oder des Aethylalkohols (S. 133) voraus. Beide Körper liefern mit SO_3 Carbylsulfat, einen Abkömmling der Isaethionsäure. Folgendes Schema veranschaulicht den Gang der Synthese:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_2OH.CH_3} \xrightarrow{2SO_3} \underset{\text{Carbylsulfat}}{CH_2OSO_2>O.CH_2SO_2} \xrightarrow[\text{kalt}]{H_2O} \underset{\text{Aethionsäure}}{CH_2OSO_3H.CH_2SO_3H} \xrightarrow[\text{heiss}]{H_2O} \underset{\text{Isoaethionsäure}}{CH_2OH.CH_2SO_3H}$$

$$\underset{\text{Chloraethylsulfonsäurechlorid}}{CH_2Cl.CH_2SO_2Cl} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Chloraethylsulfonsäure}}{CH_2Cl.CH_2SO_2OH} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{Taurin.}}{CH_2NH_2.CH_2SO_3H}$$

(2PCl$_5$)

Ferner entsteht Taurin durch Vereinigung von *Aethylenimid* mit schwefliger Säure beim Eindampfen (S. 362).

Das Taurin krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser aber leicht löslich sind. Es schmilzt und zersetzt sich gegen 240°. Es enthält die Gruppen NH_2 und SO_3H, ist daher zugleich Base und Sulfosäure; da beide Gruppen sich neutralisiren, so reagirt es neutral. Man kann es daher als cyclisches Ammoniumsalz auffassen, wie dies die zweite Constitutionsformel zum Ausdruck bringt. Es vermag mit Alkalien Salze zu bilden. Aus der Lösung in Säuren scheidet es sich unverändert aus (vgl. Glycocoll S. 410).

Durch salpetrige Säure wird das Taurin in Isaethionsäure (S. 352) übergeführt. Beim Kochen mit Alkalien und Säuren wird es nicht verändert; beim Schmelzen mit Kalihydrat aber zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$NH_2.CH_2.CH_2SO_3K + 2KOH = CH_3CO_2K + SO_3K_2 + NH_3 + H_2.$$

Anhydrotaurin $\begin{matrix}CH_2\text{—}NH\\ CH_2\text{—}SO_2\end{matrix}$ F. 88° bildet sich bei der Einwirkung von NH_3 auf Chloraethansulfochlorid oder auf Aethandisulfochlorid (C. 1898 I, 20).

Nach dem innerlichen Genuss von Taurin tritt im Harn **Taurocarbaminsäure** $NH_2CONH.CH_2{-}CH_2SO_3H$ auf.

Taurobetaïn $\begin{matrix}CH_2\text{———}N(CH_3)_3\\ \dot{C}H_2{-}SO_2\dot{O}\end{matrix}$. Das dem Betaïn (s. d.) analoge Taurobetaïn entsteht durch Methylirung von Taurin.

Aethionsäure $\begin{matrix}CH_2OSO_3H\\ \dot{C}H_2SO_3H\end{matrix}$, der saure Schwefelsäureester der Isaethionsäure, entsteht aus dem sog. Carbylsulfat durch Wasseraufnahme. Sie ist zugleich Sulfosäure und saurer Ester. Sie ist daher zweibasisch und zerfällt entsprechend ihrer Constitution, beim Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isaethionsäure.

Carbylsulfat $\begin{matrix}CH_2{-}O{-}SO_2\\ \dot{C}H_2\text{———}SO_2\end{matrix}\!\!>\!O$, das *Anhydrid* der *Aethionsäure* (A. **223**, 210) entsteht, wenn man die Dämpfe von SO_3 in wasserfreien Alkohol leitet, sowie durch directe Vereinigung von Aethylen und $2SO_3$.

Aethylendisulfosäure, *Aethansulfosäure* $\begin{matrix}CH_2SO_3H\\ \dot{C}H_2SO_3H\end{matrix}$, F. 100°, in Wasser leicht löslich, entsteht aus Glycolmercaptan und Aethylenrhodanid mit conc. Salpetersäure, durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Alkohol oder Aether, beim Kochen von Aethylenbromid mit einer conc. Lösung von Kaliumsulfit (vgl. Aethylendisulfinsäure S. 352). **Aethandisulfochlorid** $SO_2Cl.CH_2.CH_2.SO_2Cl$, F. 98°, gibt mit Zinkstaub aethandisulfinsaures Zink. Das Aethandisulfochlorid spaltet ebenso wie das homologe Chlorid der **1,2-Propandisulfosäure** $CH_3CH(SO_2Cl).CH_2SO_2Cl$, F. 48°, leicht SO_2 ab (vgl. oben Anhydrotaurin und Vinyl- und Propenylsulfosäure (S. 172), während das Chlorid der **Trimethylendisulfosäure** $CH_2(CH_2SO_2Cl)_2$ beständiger ist (B. **34**, 3467).

4. Stickstoffverbindungen der Glycole.

A. **Nitrosoverbindungen.** Hierher gehören die Additionsproducte von Olefinen und Nitrosylchlorid (vgl. auch Terpene Bd. II).

Tetramethylaethylennitrosylchlorid $(CH_3)_2C(NO).CCl(CH_3)_2$, F. 121°, besitzt eine blaue Farbe und riecht kampferartig, etwas stechend. Man versetzt die Lösung des Kohlenwasserstoffs in alkoholischer Salzsäure mit Natriumnitrit unter Kühlung (B. **27**, 455; R. 467).

B. **Nitroverbindungen.** Von den dem Glycol entsprechenden beiden Nitroverbindungen ist nur die primäre bekannt. Die Mononitroverbindungen können als Nitrosubstitutionsproducte der Paraffinalkohole aufgefasst werden und man bezeichnet sie gewöhnlich als *Nitroalkohole*, sie entstehen aus Halogenhydrinen mit Silbernitrit und aus prim. Mononitroparaffinen durch Condensation mit Aldehyden mittelst verdünnter Monokaliumcarbonatlösung oder etwas Alkalilauge (C. 1899 I, 1154).

Nitroaethylalkohol, *Glycolnitrohydrin* $CH_2(NO_2)CH_2OH$, $Kp._{35}$ 120°. Schweres Oel. **2-Nitropropylalkohol** $CH_3CH(NO_2).CH_2OH$, $Kp._{22}$ 121°. **Nitroisopropylalkohol** $CH_3CH(OH)CH_2NO_2$, $Kp._{30}$ 112°, $D._{18}$ 1,191 (B. **28**, R. 606).

3-**Nitropropanol** $HO.CH_2.CH_2.CH_2.NO_2$, $Kp._{32}$ 139°. Ueber »*Nitroalkohole*« mit 4, 5 und 6 Kohlenstoffatomen s. C. 1897 II, 337; 1898 I, 193. Von Dinitroverbindungen der Glycolreihe ist nur das 1,3-*Dinitropropan* $NO_2CH_2CH_2CH_2NO_2$ bekannt (S. 181).

C. Amine und Ammoniumverbindungen der Glycole.

Wie sich von den Glycolen zwei Reihen von Glycolaten, von Estern, von Mercaptanen u. s. w. ableiten, entsprechen denselben auch zwei Reihen von Aminen, z. B. dem

$HO.CH_2CH_2.OH$	$HO.CH_2CH_2.NH_2$	und	$NH_2.CH_2.CH_2.NH_2$
Glycol	Oxaethylamin		Aethylendiamin.

Die Amine der Glycole zerfallen daher in zwei Klassen: 1. in die Oxalkylamine und ihre Abkömmlinge; 2. in Alkylendiamine und ihre Abkömmlinge.

a) Oxalkylbasen oder Hydramine und ihre Abkömmlinge.

Bildungsweisen: 1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Halogenhydrine. 2. Durch Einwirkung von Ammoniak auf α-Alkylenoxyde bei Gegenwart von Wasser (B. **32**, 729; vgl. C. 1900 II, 1009). Bei beiden Reactionen entstehen primäre, secundäre und tertiäre Oxalkylbasen, z. B.:

1. $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix}CH_2OH\\CH_2NH_2\end{matrix}$ Oxaethylamin od. Amidoaethylalkohol (S. 140).

2. $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix}CH_2(OH).CH_2\\CH_2(OH).CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ Dioxaethylamin od. Imidoaethylalkoh.

3. $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O + NH_3 = \begin{matrix}CH_2(OH)CH_2\\CH_2(OH)CH_2\\CH_2(OH)CH_2\end{matrix}\!\!>\!N$ Trioxaethylamin od. Azoaethylalkohol.

Diese drei Basen lassen sich am besten durch Destillation unter vermindertem Druck von einander trennen (B. **30**, 909). Sie wurden von Würtz entdeckt und von Knorr eingehender untersucht.

3. Durch Reduction von Nitroalkoholen (s. o.), Oxysäurenitrilen, Amidoketonen oder Isonitrosoketonen (B. **33**, 2829, 3169).

4. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf ungesättigte Amine, wie Allylamin, unter Addition von Wasser (B. **16**, 532).

5. Durch Anwendung der Phtalimidreaction s. S. 184. Man lässt Alkylenhaloïde auf Phtalimidkalium einwirken und erhitzt das Reactionsproduct mit Schwefelsäure auf 200—230°:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>\!NK \rightarrow C_6H_4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}\!\!>\!NCH_2.CH_2Br \rightarrow C_6H_4\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} + \begin{matrix}NH_2CH_2CH_2OH\\HBr\end{matrix}$$

Die dialkylirten Oxaethylaminbasen werden auch als Alkamine bezeichnet, ihre Carbonsäureester als Alkeïne (s. Tropeïn) (B. **15**, 1143).

Die Oxaethylaminbasen bilden dicke, stark alkalische Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation zersetzen. Man trennt diese Basen durch fractionirte Krystallisation ihrer Chlorhydrate oder deren Platindoppelsalze.

Oxaethylamin, *Amidoaethylalkohol [2-Aminaethanol] [Aethanolamin]* $CH_2(OH).CH_2NH_2$, Kp. 171°, sowie die Reihe der homologen **Oxaethylalkylamine** $CH_2(OH).CH_2(NHR)$ und $CH_2(OH)CH_2(NR_2)$ werden am besten durch Addition von Ammoniak bezw. den entsprechenden prim. und sec. Aminen an Aethylenoxyd in wässeriger Lösung erhalten (A. **315**, 104; **316**, 311). **Oxaethyldimethylamin** $CH_2(OH).CH_2N(CH_3)_2$, entsteht ferner durch Spaltung von Methylmorphimethin (s. Bd. II: Alkaloïde) (B. **27**, 1144).

In nächster Beziehung zu dem Oxaethylamin, Methyl- und Dimethyloxaethylamin steht das seiner physiologischen Bedeutung wegen wichtige:

Cholin, *Oxaethyltrimethylammoniumhydroxyd*, *Bilineurin*, *Sinkalin* $HO.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.OH$. Es ist im Thierorganismus sehr verbreitet, namentlich im Hirn und im Eidotter, in welchen es als Lecithin, einer Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure und Fettsäuren, enthalten ist. Es findet sich auch im Hopfen und ist daher im Bier enthalten; auch in *Strophantus*-Arten ist es aufgefunden worden (B. **31**, 404). Ferner entsteht es aus *Sinapin*, dem Alkaloïde von *Sinapis alba*, durch Kochen mit Alkalien, daher der Name Sinkalin. Im Fliegenschwamm findet es sich neben Muscarin $(HO)_2CHCH_2N(CH_3)_3OH$ (?) (B. **27**, 166).

Geschichte. Diese Base wurde 1862 von A. Strecker in der Schweins- und Rindsgalle gefunden und von ihm Cholin, von χολή Galle, genannt. Liebreich erhielt es aus Protagon, einem Bestandtheil der Nervensubstanz und nannte es anfangs *Neurin* von νεῦρον Nerv, später Bilineurin, um es von der entsprechenden Vinylbase, der der Name *Neurin* blieb, zu unterscheiden. Bayer klärte die Constitution des Cholins auf, und Würtz lehrte es synthetisch bereiten durch Einwirkung von Trimethylamin auf eine concentrirte wässerige Lösung von Aethylenoxyd:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O + N(CH_3)_3 = \begin{matrix} CH_2OH \\ CH_2N(CH_3)_3.OH. \end{matrix}$$

Aus Aethylenchlorhydrin und Trimethylamin entsteht das Chlorhydrat des Cholins.

Das Cholin ist ein an der Luft zerfliesslicher Körper, reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlensäure. Das Platindoppelsalz $(C_5H_{14}ONCl)_2.PtCl_4$ bildet rothgelbe in Alkohol unlösliche Tafeln; Cholinverbindungen s. B. **27**, R. 738.

Isocholin $CH_3CH(OH)N(CH_3)_3OH$ aus Aldehydammoniak (B. **16**, 207).

Homocholin $HO.CH_2CH_2CH_2.N(CH_3)_3OH$ (B. **22**, 3331).

Neurin, *Vinyltrimethylammoniumoxydhydrat* $CH_2{:}CH.N(CH_3)_3OH$. Diese dem Cholin entsprechende Verbindung entsteht aus Cholin bei der Fäulniss sowie durch Kochen mit Barytwasser und ist auch aus der Gehirnsubstanz gewonnen worden. Es findet sich unter den bei der Fäulniss von Eiweissstoffen, namentlich in Leichen, entstehenden Ptomaïnen. Es entsteht aus dem dem Cholin entsprechenden Bromid — erhalten durch Behandlung von Aethylenbromid mit Trimethylamin — und dem Jodid —, erhalten durch Einwirkung von HJ auf Cholin — durch feuchtes Silberoxyd:

$$\underset{\text{Cholin}}{CH_2OH\cdot CH_2N(CH_3)_3OH} \xrightarrow{2HJ} CH_2J\cdot CH_2N(CH_3)_3J \xrightarrow[H_2O]{Ag_2O} \underset{\text{Neurin.}}{CH_2\cdot CHN(CH_3)_3OH}$$

Das Neurin ist im Gegensatz zu dem unschädlichen Cholin äusserst giftig.

Betaïn, *Oxyneurin*, *Lycin*, *Trimethylglycocoll* $\begin{matrix}COO\\|\\CH_2N(CH_3)_3\end{matrix}$ steht in naher Beziehung zum Cholin, aus dem es durch Oxydation gewonnen wird (Liebreich, B. **2**, 13):

$$CH_2OH\cdot CH_2N(CH_3)_3OH \xrightarrow{2O} COOH\cdot CH_2N(CH_3)_3OH \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}COO\\|\\CH_2N(CH_3)_3\end{matrix}.$$

Sein Chlorhydrat entsteht synthetisch aus Monochloressigsäure und Trimethylamin (B. **2**, 167; **3**, 161; **35**, 603):

$$Cl.CH_2CO_2H + N(CH_3)_3 = Cl.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H.$$

Ferner wird es durch Methylirung von Glycocoll und Amidoessigsäure $NH_2CH_2CO_2H$ mit Methyljodid, Aetzkali und Holzgeist sowie aus Dimethylamidoessigsäuremethylester durch Umlagerung erhalten (S. 414). Fertig gebildet kommt das Betaïn in der Runkelrübe (Scheibler, B. **2**, 292; **3**, 155), *Beta vulgaris*, vor, ist daher in der Rübenzuckermelasse enthalten und ermöglicht deren Benutzung zur Gewinnung von Trimethylamin. Ferner findet es sich in den Blättern und Stengeln von *Lycium barbarum*, im Baumwollsamen und in den Malz- und Weizenkeimen (B. **26**, 2151).

Es krystallisirt mit 1 H_2O in zerfliesslichen Krystallen, in denen die Säure $HO.N(CH_3)_3.CH_2.CO_2H$ vorliegt. Bei 100° verliert dieses Ammoniumhydroxyd ein Molecül Wasser, und es entsteht das cyclische Ammoniumsalz: $\overline{O.N(CH_3)_3.CH_2.CO}$, das seinerseits bei 293° unter Umwandlung in Dimethylamidoessigsäuremethylester schmilzt.

Dioxaethylamin $NH(CH_2CH_2OH)_2$ Kp.$_{760}$ 270°, Kp.$_{150}$ 217°.

Diaethylenimidoxyd, *Morpholin* $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>NH$, aus Dioxaethylamin durch Erhitzen mit HCl auf 160° und Destillation mit Kalilauge; aus Dijodaether (S. 153, 347) mit Toluolsulfonamid (Bd. II) und Spaltung des zunächst entstehenden Toluolsulfonmorpholins (B. **34**, 2906). Homologe Morpholine s. B. **22**, 2081. Eine ähnliche Atomgruppirung wie im Morpholin soll sich auch im *Morphin* befinden, daher der Name.

Trioxaethylamin $N(CH_2CH_2OH)_3$, Kp.$_{150}$ 278°.

[1-Amino-2-propanol] $CH_3CH(OH).CH(NH_2)$, Kp. 161°; [1-Amino-2-butanol] $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2(NH_2)$, Kp. 204°; [2-Amino-3-pentanol] $CH_3.CH_2.CH(OH).CH(NH_2).CH_3$, Kp. 174° u. a. m. sind aus den entsprechenden Nitroalkoholen, das 1-Amino-2-propanol und [2-Amino-3-butanol] $CH_3.CH(OH)$.

$CH(NH_2)CH_3$ auch aus den entsprechenden Isonitrosoketonen, das 2-Amino-3-pentanol auch aus dem entsprechenden Amidoketon durch Reduction gewonnen worden (B. **32**, 1095; **33**, 3169; C. 1902 I, 716, 717).

[1-**Amino-4-butanol**] $CH_2(OH)[CH_2]_2CH_2(NH_2)$, Kp. 206^0, aus γ-Cyanpropylalkohol mit Natrium in Alkohol (B. **33**, 3170); Methylaether s. B. **32**, 948.

Diacetonalkamin $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2CH(OH)CH_3$, Kp. 175^0, entsteht durch Reduction von *Diacetonamin* (S. 253) (A. **183**, 290; B. **30**, 1318).

Homologe Alkamine siehe ferner B. **14**, 1876, 2406; **15**, 1143; **28**, 3111; **29**, 1420.

b) **Halogenalkylamine** oder Halogenwasserstoffsäureester der Oxyalkylamine. Die freien Verbindungen sind in Wasser löslich und wenig beständig; sie wandeln sich leicht um in Salze cyclischer Imide, z. B. Chloramylamin $ClCH_2(CH_2)_4NH_2$ in Pentamethylenimid- oder Piperidinchlorhydrat $CH_2(CH_2)_4NH.HCl$. Bildungsweisen: 1. Durch Addition von Halogenwasserstoff an ungesättigte Amine wie Allylamin (S. 192) (B. **21**, 1055; **24**, 2627, 3220; **30**, 1124). 2. Aus Oxalkylaminen durch Halogenwasserstoff s. Neurin S. 356. 3. Aus Halogenalkylphtalimiden durch Erhitzen mit Halogenwasserstoffsäure (B. **21**, 2665; **22**, 2220; **23**, 90), z. B.:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}>NCH_2CH_2Br \xrightarrow[2H_2O]{HBr} C_6H_4\begin{cases}[1]CO_2H\\[2]CO_2H\end{cases} + Br.CH_2CH_2NH_2.HBr$$

Bromaethylphtalimid — o-Phtalsäure.

4. oder man setzt die Nitrile halogensubstituirter Säuren mit Phenolnatrium um, reducirt und erhitzt mit Halogenwasserstoffsäure (B. **24**, 3221; **25**, 415):

$$Cl.CH_2CH_2CH_2CN + NaOC_6H_5 = C_6H_5O.CH_2CH_2CH_2CN + NaCl$$

$$C_6H_5OCH_2[CH_2]_2CN \xrightarrow{4H} C_6H_5OCH_2[CH_2]_2CH_2NH_2 \xrightarrow{2HCl} ClCH_2[CH_2]_3.NH_2.HCl.$$

Man kennt: **Chlor-, Brom-, Jod-aethylamin** $JCH_2CH_2NH_2$; Ueberführung des Bromaethylamins in Aethylenimid s. S. 361; **β-Brompropylamin** $CH_3.CHBr.CH_2NH_2$ entsteht als Bromhydrat beim Kochen von Allylsenföl mit Bromwasserstoffsäure (B. **32**, 967). **γ-Brompropylamin** $Br.CH_2CH_2CH_2NH_2$; **β-Brombutylamin** $CH_3CH_2CHBrCH_2NH_2$; **γ-Chlorbutylamin** $CH_3CHCl.CH_2CH_2NH_2$, B. **28**, 3111; **δ-Chlorbutylamin** $Cl.CH_2[CH_2]_3.NH_2$; **ε-Chloramylamin** $ClCH_2(CH_2)_4NH_2$, **β-Methyl-ε-chlor-n-amylamin** $CH_2Cl[CH_2]_2CH(CH_3)CH_2NH_2$, **$\beta$-n-Propyl-$\varepsilon$-chlor-n-amylamin** $CH_2Cl[CH_2]_2CH(C_3H_7)CH_2NH_2$ (B. **27**, 3509; **28**, 1197). Die vier letzteren liefern unter Abspaltung von HCl Tetramethylen- und Pentamethylenimide (S. 362) oder Piperidin, β-Pipecolin, β-Propylpiperidin. Vgl. auch Diacetonalkamin.

Dibromdiaethylamin $NH(CH_2.CH_2Br)_2$ (B. **30**, 809).

c. **Schwefelhaltige Abkömmlinge des Oxaethylamins.**

Aminoaethylmercaptanchlorhydrat $HCl.NH_2.CH_2CH_2SH$, F. 71^0; **Thiodiaethylamin** $(NH_2CH_2CH_2)_2S$, Kp. 232^0 (vgl. Aethylenimid S. 361); **Diaminoaethyldisulfidchlorhydrat** $(NH_2CH_2CH_2S)_2.2HCl$, F. 253^0; **Diaminoaethylsulfon** $(NH_2CH_2CH_2)_2SO_2$ und **Diaminosulfonal** $(NH_2.CH_2CH_2.SO_2)_2C(CH_3)_2$, F. 85^0, sind vom Bromaethylphtalimid aus dargestellt worden (B. **22**, 1138; **24**, 1112, 2132, 3101; **35**, 1372).

Taurin, *Amidoisaethionsäure* $NH_2CH_2CH_2SO_3H$ ist im Anschluss an die Isaethionsäure abgehandelt worden (S. 352).

d) **Alkylendiamine.** Aehnlich den einwerthigen Alkylen vermögen auch die zweiwerthigen Alkylene durch Ersatz von je

zwei Wasserstoffatomen in zwei Molecülen Ammoniak primäre, secundäre und tertiäre Diamine zu bilden. Dieselben sind zweisäurige Basen, welche sich direct mit 2 Aeq. der Säuren zu Salzen verbinden. Einige Diamine sind unter den sog. Ptomaïnen oder Fäulnisalkaloïden (B. **20**, R. 68) aufgefunden worden und deshalb bemerkenswerth, z. B. das Tetramethylendiamin oder Putrescin und das Pentamethylendiamin oder Cadaverin.

Bildungsweisen: 1. Durch Erhitzen der Alkylenbromide mit alkoholischem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren auf 100° (S. 183):

$$Br.CH_2CH_2Br + 2NH_3 = \underset{\text{Aethylendiamin}}{NH_2CH_2CH_2NH_2}\,2HBr$$

$$2BrCH_2CH_2Br + 4NH_3 = NH\langle\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}\rangle NH.2HBr + 2NH_4Br$$

Diaethylendiamin

$$3BrCH_2CH_2Br + 6NH_3 = N\langle\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}\rangle N.2HBr + 4NH_4Br$$

Triaethylendiamin.

Aus den HBr-Salzen scheidet man mit Kalilauge die freien Diamine ab und trennt sie dann durch fractionirte Destillation.

2. Durch Reduction a) der Alkylendicyanide oder Nitrile der Dicarbonsäuren (s. d.) mittelst Natrium und absolutem Alkohol (S. 184; B. **20**, 2215):

$$\begin{matrix}CN\\CN\\\text{Dicyan}\end{matrix} + 8H = \begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\\\text{Aethylen-}\\\text{diamin}\end{matrix};\qquad \begin{matrix}CH_2CN\\CH_2CN\\\text{Aethylen-}\\\text{cyanid}\end{matrix} + 8H = \begin{matrix}CH_2CH_2NH_2\\CH_2CH_2NH_2\\\text{Tetramethylen-}\\\text{diamin.}\end{matrix}$$

b) durch Reduction der Oxime, c) der Hydrazone von Dialdehyden und Diketonen, und d) der Dinitroparaffine.

Bei einigen dieser Reductionsreactionen hat man neben der Bildung von Diaminen das Auftreten cyclischer Imide beobachtet; bei der Reduction von Aethylencyanid neben Tetramethylendiamin das Tetramethylenimid (S. 362).

3. Aus Dicarbonsäureamiden, Brom und Alkalilauge (B. **27**, 511) (S. 185).

4. Aus Dicarbonsäureaziden (J. pr. Ch. [2] **62**, 189).

5. Aus Alkylendiphtalimiden durch Erhitzen mit HCl:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]CO\\[2]CO\end{cases}\!\!>N[CH_2]_3N<\!\!\begin{cases}CO[1]\\CO[2]\end{cases}\!\!C_6H_4 \xrightarrow[4H_2O]{2HCl} \underset{\text{Trimethylendiphtalimid}}{2C_6H_4(CO_2H)_2}\;\underset{\text{Trimethylendiaminchlorhydrat.}}{HCl.NH_2.CH_2CH_2CH_2NH_2HCl}$$

Eigenschaften. Die Alkylendiamine bilden Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende Körper von eigenthümlichem Geruch, der bei den flüchtigen dem Ammoniakgeruch ähnlich ist und an Piperidin erinnert. Sie rauchen schwach an der Luft und ziehen CO_2 an. In den Schmelzpunkten der homologen Reihe zeigt sich die Regel, dass die Glieder mit gerader Zahl von C-Atomen höher schmelzen als diejenigen mit ungerader Zahl, während die Kochpunkte stetig steigen (J. pr. Ch. [2] **62**, 192; C. 1901 I, 610).

Verhalten. In die Amidogruppen der Diamine lassen sich auf analoge Weise wie in die Amidogruppe der Monamine Alkohol-, Säure- und Aldehyd-

radicale einführen. Die Bildung der Dibenzoylverbindungen, wie $C_2H_4(NH.CO.C_6H_5)_2$, beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge, eignet sich zum Nachweis der Diamine (B. **21**, 2744). Mit salpetriger Säure gehen sie in Glycole über, daneben entstehen ungesättigte Alkohole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe (B. **27**, R. 197).

Mit Wasser vermögen sich die Diamine zu sehr beständigen Ammoniumoxyden zu vereinigen, die erst bei der Destillation über Kalihydrat wieder Wasser ausscheiden (vgl. Pentamethylendiamin):

$$\begin{matrix}CH_2NH_2\\CH_2NH_2\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2NH_3\\CH_2NH_3\end{matrix}\!\!>O \quad \text{Aethylendiaminhydrat.}$$

Durch Austritt von Ammoniak gehen sie in cyclische Imide über.

Aethylendiamin $NH_2CH_2CH_2NH_2$, F. $+8{,}5^0$, Kp. $116{,}5^0$, bildet mit Wasser das Aethylendiaminhydrat, F. $+10^0$, Kp. 118^0. Das Aethylendiamin reagirt stark alkalisch und riecht ammoniakähnlich. Durch salpetrige Säure wird es in Aethylenoxyd umgewandelt. **Aethylendinitramin** $NO_2NHCH_2.CH_2NHNO_2$ (B. **22**, R. 295). **Thionylaethylendiamin** $SO{:}N.CH_2.CH_2.N{:}SO$. F. 5^0, $Kp._{25}$ 100^0 (B. **30**, 1009).

Das Aethylendiamin und *αβ*-Propylendiamin verbinden sich, ähnlich den Orthodiaminen der Benzolreihe, mit Orthodiketonen wie Phenanthrenchinon und Benzil zu *Pyrazin*-derivaten, den *Chinoxalinen* ähnlich gebauten Verbindungen. Ferner verbinden sie sich mit Benzaldehyd und Benzoketonen (B. **20**, 276; **21**, 2358). Ueber Einwirkung von $CSCl_2$ auf Aethylendiamin s. B. **27**, 1663; von Aldehyden auf Aethylendiamin s. C. 1899 I, 594.

Diacetylaethylendiamin, F. 172^0, liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt eine cyclische, den *Glyoxalinen* nahe stehende Amidinbase, das Aethylenaethenylamidin oder *Methylglyoxalidin*, das unter dem Namen *Lysidin*, F. 105^0, Kp. 197^0, als harnsäurelösendes Mittel empfohlen wird (B. **28**, 1176). Aehnlich reagiren die entsprechenden Propylen- und Trimethylendiaminderivate:

$$\begin{matrix}CH_2NHCOCH_3\\CH_2NHCOCH_3\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2{-}NH\\CH_2{-}\ N\end{matrix}\!\!>CCH_3 + CH_3CO_2H.$$

Propylendiamin $CH_3CH(NH_2)CH_2NH_2$, Kp. 119^0 (B. **21**, 2359), wurde mittelst d-Weinsäure in optisch-active Componenten gespalten, l-**Propylendiamin**, $[\alpha]_D = -19{,}11^0$, bildet ein schwer lösliches d-Tartrat (B. **28**, 1180).

Trimethylendiamin $NH_2.CH_2CH_2CH_2NH_2$, Kp. 135^0 (B. **17**, 1799; **21**, 2670), wird nach Bildungsweise 1., 3. und 4. aus Glutardiazid, sowie nach 2d. durch Reduction von 1,3-Dinitropropan (S. 181) erhalten. ***α,γ*-Trimethyltrimethylendiamin** $(CH_3)_2C(NH_2)CH_2CH(NH_2)CH_3$, Kp. 147—$155^0$, wird aus Diacetonaminoxim (S. 253) durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten (M. **23**, 9).

Tetramethylendiamin [1,4-*Diaminobutan*], *Putrescin* $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, F. 27^0, nach Bildungsweise 2a aus Aethylencyanid, nach Bildungsweise 2b aus Succinaldehyddioxim (S. 380) (B. **22**, 1970). Das Tetramethylendiamin ist identisch mit dem aus Fäulnissproducten gewonnenen Putrescin (B. **21**, 2938; **31**, 3183).

[1,4-**Diaminopentan**] $CH_3CH(NH_2).CH_2CH_2CH_2NH_2$, Kp. 172^0, entsteht aus Brenzweinsäurenitril nach Bildungsweise 2a. Zwei isomere 2,4-**Diaminopentane** wurden durch Reduction von Acetylacetondioxim mit sauren und mit alkalischen Reductionsmitteln gewonnen (B. **32**, 1191).

φ- u. *χ*-[2,5-**Diaminohexan**] $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$, Kp. 175^0, entstehen nebeneinander aus dem Di-phenylhydrazon des Acetonylacetons (S. 376)

nach Bildungsweise 2c; sie stehen zu einander in demselben Verhältniss wie Traubensäure und Mesoweinsäure (B. **28**, 379).

[1,4-**Diamino-3-methylpentan**] $CH_3CH(NH_2)CH_2CH(CH_3).CH_2NH_2$, Kp. 175°, aus α-Methyllävulindialdoxim (S. 380) nach Bildungsw. 2b (B. **23**, 1790).

Pentamethylendiamin, *Cadaverin* [1,5-*Diaminopentan*] $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$, Kp. 178—179°, entsteht aus Trimethylencyanid nach Bildungsweise 2a (B. **18**, 2956; **19**, 780). Es bildet mit $2H_2O$ ein Hydrat (B. **27**, R. 580), ist identisch mit dem aus verwesenden Leichen abgeschiedenen Cadaverin (B. **20**, 2216, R. 69).

Isomer mit dem Pentamethylendiamin ist das bei der Fäulniss von Fleisch und Fischen entstehende Neuridin $C_5H_{14}N_2$ (B. **18**, 86).

Hexamethylendiamin [1,6-*Diaminohexan*] $NH_2.[CH_2]_6NH_2$, F. 42°, Kp.$_{20}$ 100°, wird durch Zersetzung von **Hexamethylendiaethylurethan** $[CH_2]_6[NHCO_2C_2H_5]_2$, F. 84°, bereitet, das aus Korksäureazid durch Kochen mit Alkohol entsteht (J. pr. Ch. [2] **62**, 206).

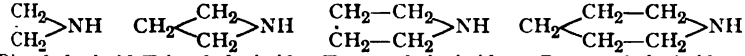
[1,8-**Diaminooctan**] $CH_2NH_2[CH_2]_6CH_2NH_2$, F. 51°, Kp. 226°, entsteht aus Sebacinsäure-Amid oder -Azid nach Bildungsweise 3 oder 4 (J. pr. Ch. [2] **62**, 227).

[1,9-**Diaminononan**] F. 37°, Kp. 258° aus Azelaïnsäurenitril (s. d.) (C. 1897 II, 849).

1,10-**Dekamethylendiamin** $NH_2CH_2(CH_2)_8.CH_2NH_2$, F. 61,5°, Kp.$_{12}$ 140°, aus Sebacinsäurenitril nach Bildungsweise 2a (B. **25**, 2253).

Cyclische Alkylenimide. Man kennt zwei Klassen cyclischer Alkylenimide, solche, die eine Imidogruppe enthalten: *Alkylenmonimide* und solche, die zwei Imidogruppen und zwei Alkylenreste enthalten: *Dialkylendiimide*.

I. **Alkylenmonimide.** Hierher gehören die den Alkylenoxyden entsprechenden Verbindungen:



Dimethylenimid Trimethylenimid Tetramethylenimid Pentamethylenimid
Aethylenimid.

Bildungsweisen. 1. Aus Chlorhydraten der Diamine beim Erhitzen durch Abspaltung von Ammoniak als Salmiak, z. B.:

$$ClHNH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2HCl = \overline{CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH}.HCl + NH_4Cl$$

Pentamethylendiaminchlorhydrat — Pentamethylenimid, Piperidin.

2. Aus Halogenalkylaminen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff, z. B. durch Erhitzen des Chlorhydrates oder durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge (B. **24**, 3231; **25**, 415):

$$ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2 = \overline{CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH}.HCl$$

ε-Chloramylamin — Piperidinchlorhydrat.

3. Neben Diaminen bei der Reduction von Alkylendicyaniden.

Aethylenimid, *Dimethylenimid* $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}>NH$, Kp. 55°, D_{20} 0,8321, wird aus Bromaethylamin mittelst Ag_2O oder Kalilauge erhalten und ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die stark ammoniakalisch riecht, die Haut ätzt und sich in Wasser löst. Es bildet mit Benzolsulfochlorid (Bd. II) und Alkali behandelt ein in Alkali unlösliches Sulfamid und ist beständig gegen Permanganat und

Brom, wodurch die obige Formel gegenüber der früher angenommenen Vinylamin-Formel als richtig erwiesen ist. Mit HBr-Säure verbindet es sich schon in der Kälte wieder zu Bromaethylamin, mit H_2S zu Thiodiaethylamin, mit schwefliger Säure zu Taurin. **n-Methylaethylenimid** $\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!NCH_3$, Kp. 2[8]0, entsteht aus Chloraethylmethylamin $ClCH_2CH_2NHCH_3$ mit Alkali (B. **34**, 3544).

Trimethylenimid $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!>\!NH$, Kp. 63°, D_{20} 0,8436, entsteht aus dem p-Toluolsulfotrimethylenimid, dem Einwirkungsproduct von Trimethylenbromid und Alkalilauge auf p-Toluolsulfamid, durch Verseifung mittelst Natrium in amylalkoholischer Lösung. Es ist ähnlich dem Aethylenimid durch Säuren leicht spaltbar (B. **32**, 2031).

Tetramethylenimid, *Tetrahydropyrrol, Pyrrolidin* $\begin{matrix}CH_2CH_2\\|\\CH_2CH_2\end{matrix}\!>\!NH$, Kp. 87°, entsteht aus Tetramethylendiamin nach Bildungsweise 1), aus δ-Chlorbutylamin mit Kalilauge nach Bildungsweise 2), (B. **24**, 3231), durch Reduction von Pyrrolin, dem ersten Reductionsproduct des Pyrrols (B. **18**, 2079; **34**, 3952) und von Succinimid (s. Bernsteinsäure) (B. **32**, 951):

$$\begin{matrix}CH{=}CH\\|\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!NH \xrightarrow{2H} \begin{matrix}CH{-}CH_2\\\|\\CH{-}CH_2\end{matrix}\!>\!NH \xrightarrow{2H} \begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\|\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!NH$$

Pyrrol — Pyrrolin — Pyrrolidin, Tetramethylenimid.

Das Tetramethylenimid riecht ähnlich wie Piperidin. **Tetramethylennitrosamin** C_4H_8NNO, Kp. 214° (B. **21**, 290).

β-Methylpyrrolidin $\begin{matrix}CH_3CH{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!NH$, Kp. 103° (B. **20**, 1654). **α-Methylpyrrolidin** $\begin{matrix}CH_2{-}CH\cdot\!\!-\!\!-CH_3\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!NH$, Kp. 79°, aus *γ-Valerolactam* (S. 419).

1,4-Dimethylpyrrolidin $\begin{matrix}CH_2CH(CH_3)\\CH_2CH(CH_3)\end{matrix}\!>\!NH$, Kp. 107° (B. **22**, 1859).

Pentamethylenimid, *Piperidin, Hexahydropyridin* $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2CH_2\\CH_2CH_2\end{matrix}\!>\!NH$. Kp. 106°, entsteht nach den Bildungsweisen 1, 2 (B. **25**, 415) und 3 (S. 361), ferner aus Piperin (Bd. II) und durch Reduction von Pyridin, in das es auch durch Oxydation umgewandelt werden kann:

$$CH\!<\!\begin{matrix}CH{-}CH\\CH{=}CH\end{matrix}\!>\!N \underset{3O}{\overset{6H}{\rightleftharpoons}} CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2{-}CH_2\\CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!>\!NH$$

Pyridin — Piperidin

Es steht also das Piperidin in einem ähnlichen Verhältniss zum Pyridin, wie das Pyrrolidin zum Pyrrol.

Das Tetramethylenimid und das Pentamethylenimid verknüpfen demnach die Pyrrolgruppe und die Pyridingruppe mit einfachen aliphatischen Substanzen, den Diaminen und ihren Grundkörpern, den Glycolen.

Die Pyrrolverbindungen und die Pyridinverbindungen werden später bei den heterocyclischen Ringsystemen im Zusammenhang mit verwandten Körpergruppen abgehandelt, und alsdann werden wir auf das Pyrrolidin und Piperidin noch einmal zurückkommen.

II. **Dialkylendiimide.** Zu diesen Verbindungen gehört das dem Diaethylenoxyd (S. 343), Diaethylendisulfid (S. 351) und dem Diaethylenimidoxyd oder Morpholin (S. 357) entsprechende

Diaethylendiamin, *Piperazin, Hexahydropyrazin* $NH\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}\rangle NH$, F. 104°, Kp. 145°. Es wurde zuerst durch Einwirkung von NH_3 auf Aethylenchlorid erhalten und entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat (B. **21**, 758) sowie durch Reduction von *Pyrazin* $N\langle\begin{smallmatrix}CH=CH\\CH=CH\end{smallmatrix}\rangle N$ (B. **26**, 724). Technisch wird es aus *Diphenyldiaethylendiamin*, dem Einwirkungsprodukt von Anilin auf Aethylenbromid bereitet, indem man dasselbe in die p-Dinitrosoverbindung umwandelt und diese spaltet in p-Nitrosophenol und Diaethylendiamin:

$$C_6H_5N\langle\begin{smallmatrix}[CH_2]_2\\[CH_2]_2\end{smallmatrix}\rangle NC_6H_5 \rightarrow NOC_6H_4N\langle\begin{smallmatrix}[CH_2]_2\\[CH_2]_2\end{smallmatrix}\rangle N.C_6H_4NO \rightarrow NH\langle\begin{smallmatrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{smallmatrix}\rangle NH.$$

Das Diaethylendiamin oder Piperazin ist eine starke, in Wasser lösliche Base, die durch Destillation über Zinkstaub in *Pyrazin* (Bd. II) übergeht (B. **26**, R. 441). Besonders wichtig ist die Eigenschaft des Piperazins, mit *Harnsäure* ein noch beträchtlich leichter als das Lithiumsalz lösliches Salz zu bilden. Seine stark alkalisch reagirenden, verdünnten Lösungen werden daher als harnsäurelösendes Mittel empfohlen (B. **24**, 241). Ueber Piperazinabkömmlinge vgl. B. **30**, 1584.

Trimethylenaethylendiimid $NH\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle NH$, Kp. 169°, entsteht aus dem Trimethylenaethylen-p-Toluolsulfimid $C_7H_7SO_2N\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2CH_2CH_2\end{smallmatrix}\rangle N SO_2C_7H_7$ mit Salzsäure (B. **32**, 2041; **33**, 761).

Bistrimethylendiimid $NH\langle\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2-CH_2\end{smallmatrix}\rangle NH$, F. 15°, Kp. 187°, aus ihrem p-Toluolsulfimid, dem Einwirkungsproduct von Trimethylenbromid auf das Dinatriumsalz des Di-p-toluolsulfotrimethylendiamids $CH_3C_6H_4SO_2NNa.CH_2CH_2CH_2.NNaSO_2C_6H_4CH_3$ (B. **32**, 2038).

2. Aldehydalkohole.

Die Aldehydalkohole enthalten ausser einem alkoholischen Hydroxyl noch eine Aldehydgruppe CHO und zeigen daher zugleich die Eigenschaften eines Alkohols und eines Aldehyds (S. 212). Durch Addition von 2H können sie in Glycole, durch Oxydation in Oxysäuren von gleich grossem Kohlen-

stoffgehalt übergeführt werden. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die β-Oxyaldehyde oder Aldole.

Glycolylaldehyd [*Aethanolal*] $CH_2(OH)CHO$ ist der erste Aldehyd des Glycols und kann aus letzterem durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Ferrosalzen erhalten werden; er entsteht ferner aus Bromacetaldehyd mit Barytwasser, aus Chloracetal durch Erhitzen mit stark verdünnten Säuren, aus Dioxymaleïnsäure, einem Oxydationsproduct der Weinsäure, beim Erwärmen mit Wasser auf 50—60°. Er hinterbleibt beim Verdunsten seiner Lösungen als schwach süssschmeckender Syrup, der unter stark vermindertem Druck destillirbar ist, alsdann erstarrt und bei 95—98° schmilzt, übrigens sehr leicht Condensationen erleidet. Durch Bromwasser wird er zu Glycolsäure (S. 388) oxydirt, durch verd. Natronlauge zu Tetrose (s. d.), durch Sodalösung zu Acrose (s. d.) condensirt (B. **25**, 2552, 2984; C. 1899 II, 88; 1900 I, 285). Mit Hydroxylamin liefert er ein öliges Oxim (C. 1900 II, 312); mit essigsaurem Phenylhydrazin entsteht das Osazon des Glyoxals (S. 381).

Abkömmlinge des Glycolaldehyds sind die früher abgehandelten Verbindungen:

CHO	$CH(OC_2H_5)_2$	$CHCl_2$	$CHCl_2$
$CH_2Cl(Br,J)$	$CH_2Cl(Br)$	CH_2OH	CH_2Cl
Monochlor- (Brom-, Jod-) acetaldehyd (S. 226)	Monochlor- (Brom-) acetal (S. 229)	Dichloraethyl-alkohol (S. 140)	1,2-Trichlor-aethan (S. 115).

Glycolacetal $CH_2OH.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 167°, aus Bromacetal (B. **5**, 150). **Glycoldimethylacetal** $CH_2OH.CH(OCH_3)_2$, Kp. 158°, aus Glycolaldehyd mit verdünnter methylalkoholischer Salzsäure (B. **30**, 3053).

Aethylglycolacetal $C_2H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 168°, aus 1,2-Dichloraether (S. 153) (B. **5**, 150). **Phenylglycolacetal** $C_6H_5O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 257° (B. **28**, R. 295).

α-Oxyisobutyraldehyd $(CH_3)_2C(OH).CHO$, Kp. 137°, ist eine sich leicht polymerisirende Flüssigkeit. Er entsteht aus α-Bromisobutyraldehyd, Kp. 113°, mit Wasser und wird durch Natronlauge in Isobutylenglycol (S. 341) einerseits und α-Oxyisobuttersäure andererseits umgewandelt; ähnlich verhalten sich die *aromatischen Aldehyde* (Bd. II; vgl. auch S. 217) (M. **21**, 1122).

β-Oxypropionacetal $OHCH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, $Kp._{20}$ 98°, ist aus β-Chlorpropionacetal, $Kp._{20}$ 74°, dem Additionsproducte von Acroleïnacetal (S. 238) mit HCl, durch Digeriren mit verd. Natronlauge bei 115° erhalten worden (B. **33**, 2760).

Isotriaethylin $CH_3CH(OC_2H_5)CH(OC_2H_5)_2$ oder wahrscheinlich $CH_2(OC_2H_5).CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, $Kp._{16}$ 81°, entsteht durch mehrtägiges Erwärmen von Acroleïn mit Alkohol auf 50° und durch Einwirkung von Orthoameisenaether auf Acroleïn (B. **31**, 1014).

Aldol, β-*Oxybuttersäurealdehyd* $CH_3CH(OH).CH_2CHO$, $Kp._{16}$ 77°, 1872 von Wurtz entdeckt, entsteht durch Condensation von Aethylaldehyd (S. 222) mittelst verdünnter kalter Salzsäure und anderen Condensationsmitteln wie CO_3K_2 (B. **14**, 2069; **24**, R. 89; **25**, R. 732; M. **22**, 59).

Das Aldol ist frisch dargestellt eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, D_0 1,120, die sich mit Wasser mischt und sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter theilweiser

Rückbildung von Acetaldehyd grösstentheils in *Crotonaldehyd* und Wasser zersetzt. Als Aldehyd reducirt das Aldol Silber aus ammoniakalischer Silbernitratlösung. Mit Silberoxyd und Wasser erwärmt bildet es β-Oxybuttersäure $CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$.

Bei längerem Aufbewahren polymerisirt sich das Aldol; es wird zähflüssig und scheidet zuweilen Krystalle von Paraldol $(C_4H_8O_2)_2$ aus, welche bei 80—90° schmelzen (M. **21**, 80). Bleibt bei der Aldolbereitung das Gemenge von Aldehyd und Salzsäure stehen, so condensirt sich das Aldol unter Wasseraustritt zu sog. **Dialdan** $C_8H_{14}O_3$, einem krystallinischen Körper, der bei 139° schmilzt und ammoniakalische Silberlösung reducirt, und zu **Tetraldan** $C_{16}H_{28}O_6$, welches nicht reducirt (C. 1900 II, 838). Diaethylacetal des **β-Aethoxybuttersäurealdehyds** $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Kp.$_{14}$ 73° (B. **31**, 1014).

Wie der Acetaldehyd zum β-Oxybuttersäurealdehyd oder Aldol, so condensiren sich die homologen Aldehyde, soweit sie in Nachbarschaft zur Aldehydogruppe noch ein freies H-Atom haben, zu β-Oxyaldehyden oder *Aldolen*. Gemische zweier Aldehyde geben *Mischaldole*. Die Condensation wird meist durch Kaliumcarbonat bewirkt, z. B.:

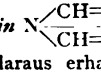
$$2CH_3CH_2CHO = CH_3CH_2CH(OH).CH(CH_3)CHO.$$
$$CH_2O + (CH_3)_2CHCHO = CH_2(OH).C(CH_3)_2CHO.$$

Die homologen Aldole gehen, wenn es ihre Constitution erlaubt, wie das Aldol selber leicht in αβ-Olefinaldehyde über, sind aber beständig, wenn in α-Stellung kein freies H-Atom vorhanden ist. Die mit Isobutyraldehyd gebildeten Aldole gehen in der Reactionsflüssigkeit unter dem Einfluss von Alkalien bei höherer Temperatur in die entsprechenden Glycole und Isobuttersäure über (vgl. S. 336) (Lieben, M. **22**, 289).

Formisobutyraldol $CH_2(OH).C(CH_3)_2.CHO$, F. 90°, Kp.$_{15}$ 85°, wird durch Kali in β-Dimethyltrimethylenglycol (S. 342) und α-Dimethyl-β-oxypropionsäure übergeführt. **Acetpropionaldol** $CH_3CH(OH).CH(CH_3).CHO$, Kp.$_{20}$ 92°. **Propionaldol**, Kp.$_{23}$ 95°. **Isobutyraldol**, Kp.$_{17}$ 104—109°. **Isobutyrisovaleraldol** zerfällt beim Erhitzen in seine Componenten; Dampfdichten der Aldole s. M. **21**, 80.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydalkohole.

Aldehydammoniake. Mit Ammoniakgas vereinigt sich Aldol in aetherischer Lösung zu Aldolammoniak $C_4H_8O_2.NH_3$, einem dicken, in Wasser löslichen Syrup. Beim Erhitzen mit Ammoniak entstehen die Basen $C_8H_{15}NO_2$, $C_8H_{13}NO$ *Oxytetraldin* (S. 238) und *Collidin* $C_5H_2N(CH_3)_3$. Mit Anilin bildet Aldol *Methylchinolin* (vgl. Alkylidenaniline Bd. II).

Amidoaldehyde: **Amidoacetaldehyd** [*Aethanalamin*] [*2-Aminoaethanal*] $NH_2.CH_2CHO$, wird in Form seines zerfliesslichen Chlorhydrates aus **Amidoacetal** $NH_2.CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 163°, durch kalte concentrirte Salzsäure erhalten. Amidoacetal entsteht durch Behandlung von Chloracetal mit Ammoniak (B. **25**, 2355; **27**, 3093). Durch Oxydation mit Sublimat geht der Amidoacetaldehyd in *Pyrazin*  (B. **26**, 1830, 2207) über. Ueber Dialkylamidoacetale und daraus erhaltene Dialkylamidoacetaldehyde und Trialkylammoniumsalze s. B. **30**, 1504. **Hydrazidoacetaldehyd** (B. **27**, 2203).

Betaïnaldehyd $(CH_3)_3\overline{N.CH_2CHO}(OH)$ (?) (B. **27**, 165) ist verschieden von **Muscarin** (S. 356), das im Fliegenschwamm *Agaricus Muscarius* vorkommt.

Isomuscarin $HO.CH_2CH(OH)N(CH_3)_3OH$ (?) entsteht aus dem Additionsproduct von ClOH an Neurin (S. 356) mit Silberoxyd (A. **267**, 253, 291).

β-Amidopropionaldehyd $NH_2CH_2.CH_2.CHO$ wird in Form seiner Salze durch Spaltung seines Acetals $NH_2CH_2.CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Kp.$_{18}$ 80°, erhalten; letzteres wird aus β-Chlorpropionacetal (S. 364) durch Digeriren mit alkohol. NH_3 gewonnen. — Durch Reduction von β-Cyanpropionacetal mit Na und Alkohol entsteht **γ-Amidobutyracetal** $NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$, Kp. 196° (B. **34**, 1914).

Als δ-Amidovaleraldehyd, $NH_2CH_2CH_2CH_2CHO$, und Homologe betrachtete man früher die Oxydationsproducte der Piperidine (S. 362 und Bd. II) mit H_2O_2, welche derzeit als Piperidinoxyde: $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N\swarrow^{H}_{O}$ aufgefasst werden (B. **31**, 2687).

Nitrohalogenalkohole: **Nitrobromaethanol** $HO.CH_2.CHBr.NO_2$, Kp.$_{45}$ 147° und **Nitrobromisopropylalkohol** $CH_3.CH(OH).CHBr.NO_2$, Kp.$_{42}$ 149°, bilden sich aus Nitrobrommethan mit Formaldehyd und mit Acetaldehyd (C. 1899 I, 179).

3. Ketonalkohole oder Ketole.

Man unterscheidet die Ketonalkohole oder Ketole je nach der relativen Stellung der Alkohol- und Ketongruppe als α- oder 1,2-, β- oder 1,3-, γ- oder 1,4-Ketole u. s. w. Von der Stellung dieser beiden Gruppen zu einander wird der chemische Charakter mehr beeinflusst als von der Art der Alkoholgruppe (ob primäre, secundäre, tertiäre). Die Ketonalkohole zeigen zugleich die Eigenschaften von Alkoholen und Ketonen.

A. Gesättigte Ketole.

α- oder 1,2-**Ketole** liefern mit Phenylhydrazin Osazone von 1,2-Aldehydketonen oder 1,2-Diketonen (s. Glycosen).

Acetylcarbinol, *Brenztraubenalkohol, Acetonalkohol, Oxyaceton, Methylketol, Acetol* [*Propanolon*] $CH_3.CO.CH_2OH$, Kp. 145—150°, farbloses Oel von schwachem, eigenthümlichem Geruch, entsteht aus Chloraceton durch Behandlung mit Wasser und frisch gefälltem CO_3Ba (B. **24**, R. 726), sowie beim Schmelzen von Rohr- und Traubenzucker mit Kalihydrat (B. **16**, 837), aus Propylenglycol mit Sorbosebakterium oder durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser (C. 1899 II, 475; 1900 I, 280). Die Lösung des Acetols und seine Aether: **Acetolaethylaether**, Kp. 128°, (A. **269**, 14; B. **27**, R. 796). **Acetolacetylester**, Kp. 172°, **Acetolbenzoylester**, F. 24°, reduciren alkalische Kupferoxydlösungen (B. **13**, 2344). **Phenylacetol** $C_6H_5O.CH_2.CO.CH_3$, Kp. 230° (B. **28**, 1253). Ueber die Bildung von Acetolaethern aus Aceton mit Alkylnitriten und HCl s. C. 1900 II, 723.

Chlor-, Brom- und Jodaceton sind die Halogenwasserstoffsäureester des Acetylcarbinols (S. 238).

Durch Reduction der α- oder 1,2-Diketone: *Diacetyl und Acetylpropionyl*

(S. 374) mit Zink und Schwefelsäure wurden dem Benzoïn der Benzolklasse entsprechenden Ketonalkohole erhalten (B. **22**, 2214; **23**, 2425):

Acetylmethylcarbinol, Dimethylketol [2,3-*Butanolon*] $CH_3COCH(OH)CH_3$, Kp. 148°. **Acetylaethylcarbinol** $CH_3CO.CH(OH)CH_2CH_3$, Kp.$_{35}$ 77°. Das Acetylmethylcarbinol entsteht auch neben anderen Producten aus verschiedenen Kohlenhydraten durch *Bacillus tartricus* (C. 1901 I, 878). Es wird ferner neben dem isomeren **Propionylcarbinol**, *Aethylketol* $CH_3.CH_2.CO.CH_2OH$, Kp. 160°, aus den entsprechenden Chloriden $CH_3CO.CHCl.CH_3$, Kp. 115°, und $CH_3CH_2COCH_2Cl$, Kp. 125°, gewonnen, die beim Chloriren von Methylaethylketon (S. 247) entstehen (C. 1901 I, 96); Aethylketol entsteht auch aus Tetrinsäure (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser (B. **26**, 2220; A. **288**, 19). *Homologe Acetole* $R.CO.CH_2OH$ sind in Form ihrer Aether aus den Halogenderivaten alkylirter Acetessigester erhalten worden (B. **21**, 2648).

Im Anschluss an die gesättigten Glycole wurden das *Dibutyryl*, das *Diisovaleryl* etc. beschrieben (S. 342), Verbindungen, die beim Verseifen statt der ungesättigten Glycole die diesen isomeren α- oder 1,2-Ketonalkohole liefern:

$$\begin{matrix} CH_3CH_2CH_2.C\text{—}OCO.C_3H_7 \\ CH_3CH_2CH_2.C\text{—}OCO.C_3H_7 \end{matrix} \xrightarrow{KOH} \begin{matrix} C_3H_7C\text{—}OH \\ C_3H_7C\text{—}OH \end{matrix} \text{ lagert sich um in } \begin{matrix} C_3H_7CO \\ C_3H_7CHOH. \end{matrix}$$

Butyroïn $C_3H_7.COCH(OH)C_3H_7$, Kp. 180—190° unter geringer Zersetzung. **Valeroïn** $C_4H_9CO.CH(OH)C_4H_9$, Kp.$_{12}$ 155—156° (B. **31**, 1217). Diese Ketole liefern mit concentrirter Kalilauge und Luft behandelt **Dipropyl-** und **Diisobutylglycolsäure** $(C_4H_9)_2C(OH)CO_2H$ (vgl. Benzoïn Bd. II).

β- oder 1,3-Ketole. Durch Aldolcondensation (s. S. 219) sind aus Acetaldehyd und Chloral mit Aceton die beiden Ketole: **Hydracetylaceton** $CH_3CH(OH)CH_2COCH_3$, Kp. 176°, und **Chloralaceton** $CCl_3CH(OH)CH_2COCH_3$, F. 75°, bereitet worden (B. **25**, 3165; C. 1897 I, 1018). Ferner gehört hierher der **Diacetonalkohol** $(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3$, Kp. 164°, der aus Diacetonamin (S. 253) mit salpetriger Säure, sowie aus Aceton direkt mit conc. Natronlauge bei 0° erhalten wird; durch Erwärmen mit Alkalien wird er theilweise wieder in 2 Mol. Aceton zerlegt (Z. physik. Ch. **33**, 129). Durch Wasserabspaltung gehen die β- oder 1,3-Ketole in ungesättigte Ketone über (S. 251), z. B. der Diacetonalkohol in Mesityloxyd. — Als einen Abkömmling des Diacetonalkohols kann man das Mesityloxydsesquimercaptol $(CH_3)_2C(SC_2H_5)CH_2.C(SC_2H_5)_2CH_3$ betrachten, ein Oel, das aus Mesityloxyd, Mercaptan und HCl entsteht und durch Oxydation in das Trisulfon $(CH_3)_2C(SO_2C_2H_5).CH_2.C(SO_2C_2H_5)_2CH_3$, F. 100°, übergeht (B. **34**, 1398).

γ- oder 1,4-Ketole und **δ- oder 1,5-Ketole.** Vertreter dieser Ketolklassen entstehen aus Einwirkungsproducten von Aethylenbromid und Trimethylenbromid auf Natriumacetessigester: dem Bromaethyl- bezw. Brompropylacetessigester durch Kochen mit Salzsäure (B. **19**, 2844; **21**, 2647; **22**, 1196, R. 572):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CH_2CH_2Br \\ \text{Bromaethylacetessigester} \end{matrix} \xrightarrow{2H_2O} \begin{matrix} \dot{C}O_2 + C_2H_5OH \\ CH_3CO.CH_2CH_2CH_2OH + HBr \\ \text{Acetopropylalkohol.} \end{matrix}$$

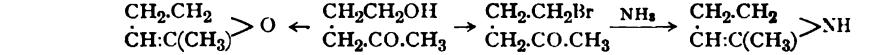
$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CO.\dot{C}H.CH_2CH_2CH_2Br \\ \text{Brompropylacetessigester} \end{matrix} \xrightarrow{2H_2O} \begin{matrix} CO_2 + C_2H_5OH \\ CH_3CO.CH_2CH_2CH_2CH_2OH + HBr \\ \text{Acetobutylalkohol.} \end{matrix}$$

1. **β-Acetopropylalkohol** $CH_3CO.CH_2CH_2CH_2OH$ kocht bei 208° unter Zersetzung.

2. **γ-Acetobutylalkohol** $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2OH$ zerfällt gegen 155°.

Beide Verbindungen spalten beim Erhitzen Wasser ab und gehen in die Oxyde ungesättigter Glycole über (s. unten). Beide Ketonalkohole reduciren ammoniakalische Kupferlösung nicht, gehen aber durch Oxydation mit Chromsäure in die entsprechenden Carbonsäuren: Laevulinsäure und γ-Acetobuttersäure (s. Ketonsäuren) über. Durch Reduction liefern sie die entsprechenden Glycole: γ-Pentylenglycol und δ-Hexylenglycol (S. 341). **γ-Methyl-γ-acetobutylalkohol** s. B. **32**, 61.

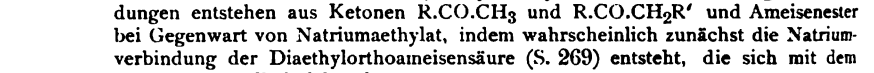
Mit Bromwasserstoffsäure liefern sie: **Brompropylmethylketon** CH_3CO $CH_2CH_2CH_2Br$ und **Brombutylmethylketon** $CH_3COCH_2CH_2CH_2CH_2Br$, Kp. 216°. Mit Ammoniak liefern beide Bromide ringförmige Imide (B. **25**, 2190), ähnlich den γ-Diketonen (S. 377), eine Reaction, welche offene aliphatische Verbindungen mit den Pyrrol- und Pyridinverbindungen verknüpft:



Methyldihydrofurfuran — Methyldihydropyrrol

Tetrahytropicolin.

B. **Olefinische Ketole, Oxymethylenketone.** Derartige Verbindungen entstehen aus Ketonen $R.CO.CH_3$ und $R.CO.CH_2R'$ und Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat, indem wahrscheinlich zunächst die Natriumverbindung der Diaethylorthoameisensäure (S. 269) entsteht, die sich mit dem Keton unter Alkoholabspaltung umsetzt:



Anfangs hat man diese Verbindungen für β-Ketoaldehyde gehalten, allein der ausgesprochen säureartige Charakter derselben hat dazu geführt, sie als Oxymethylenketone, Acylvinylalkohole aufzufassen (Claisen, B. **20**, 2191; **21**. R. 915; **22**, 533, 3273; **25**, 1781). Sie lösen sich in Alkalicarbonatlösungen zu beständigen Salzen und geben mit Kupferacetat grüne Fällungen (B. **22**, 1018). Durch Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid werden sie in freiem Zustand ebenso leicht wie die Phenole in neutral reagirende alkaliunlösliche Acetate und Benzoate übergeführt. Mit Jodaethyl liefern die Alkaliverbindungen Oxaethylaether, die durch alkoholische Alkalien verseift werden, wie die Aether organischer Carbonsäuren. Diese Verbindungen $\_CO\_CH{=}CHOH$ sind die ersten, welche die Erlenmeyer'sche Regel (S. 46) durchbrechen, dass der in offenen Ketten enthaltene Complex $>C{=}CHOH$ sich allemal in die Aldehydform $>CH\_CHO$ umlagern müsse. Im Gegentheil zeigt sich, dass, wenn im Acetaldehyd oder seinen Homologen $R\_CH_2\_CHO$ ein Wasserstoffatom der Methyl- bezw. Methylengruppe durch ein Säureradical ersetzt ist, dadurch eine Verschiebung der Aldehydform in die Vinylalkoholform bedingt wird (B. **25**, 1781).

Im Anschluss an diese Auseinandersetzung sei darauf hingewiesen, dass man die Alkyloxymethylengruppe, z. B. $C_2H_5O.CH{=}$ mit Orthoameisensäureester und Essigsäureanhydrid auch in Verbindungen, welche die Atomanordnung $\_CO\_CH_2\_CO\_$ enthalten, einführen kann (B. **26**, 2729), z. B. in Acetylaceton, Acetessigester und Malonsäureester; die entstehenden Verbindungen sollen später an den geeigneten Stellen beschrieben werden (A. **297**, 1).

Oxymethylenaceton (früher *Formylaceton, Acetessigsäurealdehyd* genannt) $CH_3CO.CH{=}CHOH$, kocht gegen 100° und condensirt sich leicht auch in Lösung zu [1,3,5]-Triacetylbenzol $C_6H_3[1,3,5-](CO.CH_3)_3$ (s. d.). Mit Hydrazin geht es in 3-Methylpyrazol, mit Phenylhydrazin in 1-Phenyl-3-methylpyrazol (Bd. II) über. **Oxymethylendiaethylketon** $C_2H_5CO.C(CH_3){=}CHOH$, F. 40°, Kp. 164—166°.

Von einem olefinischen α-Ketol leiten sich **Methoxy-** und **Acetoxymesityloxyd** $(CH_3)_2C{:}C(OCH_3)COCH_3$, Kp. 168°, und $(CH_3)_2C{:}C(OCOCH_3).COCH_3$, $Kp._{12}$ 74°, ab, die aus Brommesityloxyd erhalten werden; durch Verseifung gibt das Acetoxymesityloxyd: Acetylisobutyryl (S. 374 und B. **33**, 500).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Ketonalkohole.

1 A. **Nitroketone: Nitroaceton** $CH_3.CO.CH_2NO_2$, Kp. 152°, entsteht aus Nitroisopropylalkohol durch Oxydation (B. **32**, 865); ein anscheinend isomeres **Nitroaceton**, F. 49°, wird aus Jodaceton mit Silbernitrit erhalten (B. **32**, 3179); beide Substanzen haben sauren Charakter. Mit Anilin liefert das Nitroaceton (F. 49°): Nitroacetonanil $CH_3C(NC_6H_5)CH_2NO_2$, F. 87°, das auch aus dem sog. Nitritmesitylglyoximhyperoxyd (S. 254) mit Anilinacetat entsteht (A. **319**, 230).

1 B. **Mesohalogennitroalkohole** s. S. 177. **2,2-Chlornitropropanol** $CH_3.CCl(NO_2).CH_2OH$, F. 13°, $Kp._{44}$ 115°, aus 1,1-Chlornitroaethan und Formaldehyd. **2,2-Bromnitropropanol** $CH_3CBr(NO_2)CH_2OH$, F. 42°. **2,2-Chlornitrobutanol** $CH_3CH_2.CCl(NO_2).CH_2OH$, Kp. 145—150° (C. 1897 II, 338; 1898 I, 194). — Ueber **Trinitrotrimethylpropan** $(CH_3)_2C(NO_2)C(NO_2)_2CH_2(CH_3)$, F. 95°, aus Trimethylpropan mit Salpetersäure s. B. **32**, 1443.

2 A. **Amidoketone** der Grenzreihe entstehen durch Reduction der Isonitrosoketone mit Zinnchlorür (B. **30**, 1515; **32**, 1095). **Amidoaceton** $CH_3COCH_2NH_2$, braunes dickflüssiges Oel, wird auch aus dem bei 49° schmelzenden Nitroaceton (s. o.) durch Reduction erhalten. **Amidopropylmethylketon** $CH_3CO.CH(NH_2)C_2H_5$, krystallinisch erstarrendes Oel. **Amidodimethylaceton** $(CH_3)_2CH.CO.CH_2NH_2$ (B. **32**, 1201). **Diacetonamin** sowie die entsprechende Hydroxylamin- und Nitrosoverbindung vgl. S. 253, 254. Durch Oxydation z. B. mit Sublimat entstehen aus diesen Verbindungen Pyrazinabkömmlinge, aus Amidoaceton: $N\langle\begin{matrix}C(CH_3){=}CH\\CH{=}C(CH_3)\end{matrix}\rangle N$, *Dimethylpyrazin* (B. **27**, R. 928). Die Pyrazine, Ketine oder Aldine werden Bd. II bei den heterocyclischen Verbindungen abgehandelt. Die Chlorhydrate der α-Amidoketone setzen sich mit cyansaurem Kalium leicht zu *Imidazolonen* (Bd. II), mit Rhodankalium zu *Imidazolylmercaptanen* um (Bd. II) (B. **27**, 1042, 2036).

Amidosulfonal, *Amidoacetondiaethylsulfon* $CH_3C(SO_2C_2H_5)_2CH_2NH_2$, F. 94°, entsteht durch Spaltung mittelst Salzsäure aus Phtalimidosulfonal, dem Oxydationsproduct von Phtalimidoacetonaethylmercaptol. Letzteres wird aus Acetonylphtalimid mit Aethylmercaptan und Salzsäure dargestellt (B. **32**, 2749).

Dialkylamidoketone wurden in grösserer Anzahl durch Umsetzung von Chloraceton mit sekundären Aminen erhalten: **Dimethylamidoaceton** $(CH_3)_2N.CH_2CO.CH_3$, Kp. 123°; **Diaethylamidoaceton**, Kp. 155° (B. **29**, 866); **Trimethylacetonylammoniumchlorid,** *Coprin* $(CH_3)_3N(CH_2COCH_3)Cl$ entsteht aus Monochloraceton und Trimethylamin; es wirkt Curare ähnlich (C. 1898 II, 631).

2 B. **Olefinische β-Amidoketone** entstehen aus Acetylaceton (S. 375) durch Einwirkung von NH_3, primären und secundären Alkylaminen (B. **26**)

R. 290). **Acetylacetonamin** $CH_3CO.CH{=}C(NH_2)CH_3$, F. 43°, Kp. 209°. **Acetylacetonaethylamin** $CH_3CO.CH{=}C(NHC_2H_5)CH_3$, Kp. 210—215°; **Acetylacetondiaethylamin** $CH_3CO.CH{=}C[N(C_2H_5)_2]CH_3$, $Kp._{24}$ 155°.

3. **Hydroxylaminketone** s. Diacetonhydroxylamin (S. 254).

4. **Isoxazole** (s. Bd. II), die Anhydride der Oxime von ungesättigten β-Oxyketonen und β-Oxyaldehyden, werden später bei den Oximen der Aldehydketone und Diketone S. 379 abgehandelt.

5. **α-Halogenketoxime** bilden sich durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Monohalogenacetone (S. 247). **Chloracetoxim** $CH_2Cl.C(:N.OH).CH_3$, $Kp._9$ 71°; **Bromacetoxim**, F. 36°; **Jodacetoxim**, F. 64° (B. **29**, 1550).

6. **Ketoximamine: Triacetonylamintrioxim** $N(CH_2.C(:N.OH).CH_3)_3$, F. 184°, aus Chloracetoxim und Ammoniak (B. **81**, 2396).

7. **Nitrosoketone** s. Nitrosoisopropylaceton (S. 254).

8. **Alkylennitrosochloride, Alkylennitrosite** und **Alkylennitrosate** entstehen durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure (vgl. S. 354), Amylnitrit und Salpetersäure, von Stickstofftrioxyd und von Stickstoffdioxyd auf Alkylene, welche die Gruppe $R_2C{:}CHR$ enthalten und sind N-haltige Abkömmlinge von α-Ketolen (A. **241**, 288; **248**, 161; B. **20**, R. 638; **21**, R. 622; C. 1899 II, 176). Aus β-Isoamylen (Trimethylaethylen) ist durch Einwirkung von N_2O_3 als primäres Product der eigentliche Nitrosokörper erhalten worden. Letzterer ist eine blaue Flüssigkeit, die sich beim Stehen freiwillig dimolecular polymerisirt zu weissen Krystallen, F. 76°, welche sich beim Schmelzen wieder entpolymerisiren. Durch Alkalien wird das Nitrosit z. Th. zur Isonitrosoverbindung, F. 126° u. Z., isomerisirt:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C \\ CH_3CH\end{matrix} \xrightarrow{N_2O_3} \begin{matrix}(CH_3)_2CO\,NO \\ CH_3CH.NO\end{matrix} \longleftrightarrow \underset{\text{aethylennitrosit}}{\text{Bistrimethyl-}} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C.ONO \\ CH_3C{:}NOH.\end{matrix}$$

Ebenso entsteht aus N_2O_4 und Trimethylaethylen ein Nitrosat $(CH_3)_2C(O.NO_2)CH(NO)CH_3$ als blaugrüne Flüssigkeit, die sich spontan zu Bistrimethylaethylennitrosat, weisse Krystalle, F. 99°, polymerisirt, welche sich beim Erwärmen in Lösungen entpolymerisiren und auch bei den Umsetzungen monomolecular, bez. in der isomeren *Isonitroso*-form reagiren (B. **35**, 2323). — Durch Behandlung mit Aminen wird die $O.NO_2$-Gruppe durch NHR ersetzt, es entstehen Nitrolamine und aus diesen Ketoamine:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2CO.NO_2 \\ CH_3CHNO\end{matrix} \xrightarrow{C_6H_5NH_2} \begin{matrix}(CH_3)_2C.NHC_6H_5 \\ CH_3CHNO\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}(CH_3)_2C.NHC_6H_5 \\ CH_3CO.\end{matrix}$$

Durch Behandlung mit Cyankalium wird die $-ONO_2$-Gruppe des Amylennitrosats gegen die Cyangruppe ausgetauscht, aus dem Nitril entsteht eine Oximsäure. Letztere schmilzt bei 97° und zerfällt in CO_2 und Methylisopropylketoxim, wodurch die Constitution dieser Verbindungen aufgeklärt ist;

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C.ONO_2 \\ CH_3CNOH \\ \beta\text{-Isoamylen-} \\ \text{nitrosat}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C.CN \\ CH_3CNOH \\ \text{Isoamyleniso-} \\ \text{nitrosocyanid}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C.CO_2H \\ CH_3CNOH \\ \text{Ketoxim-dimethyl-} \\ \text{acetessigsäure}\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2CH \\ CH_2CNOH \\ \text{Methylisopropyl-} \\ \text{ketoxim.}\end{matrix}$$

Dimethylaethylaethylennitrosochlorid $(CH_3)_2CCl.C(NOH)C_2H_5$, F. 78°; **Diaethylmethylaethylennitrosat** $(C_2H_5)_2C(ONO_2).C(NOH)CH_3$, F. 81° u. Zers.

Die Nitrosat- und Nitrositreactionen sind für einige Terpene (Bd. II) von Bedeutung.

9. **Pyrazole** (Bd. II) sind heterocyclische stickstoffhaltige Abkömmlinge olefinischer β-Oxyketone (S. 368), die aus diesen und Hydrazin oder Phenylhydrazin entstehen (s. o.).

4. Dialdehyde.

Glyoxal, *Oxalaldehyd*, *Diformyl [Aethandial]* CHO.CHO, 1856 von Debus entdeckt, ist der Dialdehyd des Aethylenglycols und der Oxalsäure, deren Halbaldehyd die Glyoxalsäure (S. 425) ist, während Glycolylaldehyd (S. 364) den ersten oder Halbaldehyd des Aethylenglycols und den Aldehyd der Glycolsäure darstellt:

$CH_2.OH$	CHO	CHO
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$	CHO
Glycol	Glycolylaldehyd	Glyoxal.

Es entsteht durch gemässigte Oxydation von Aethylenglycol, Aethylalkohol (B. **14**, 2685; **17**, R. 168) oder Aethylaldehyd mittelst Salpetersäure neben Glycolsäure und Glyoxylsäure. Auch aus Dioxyweinsäure (s. d.) kann man Glyoxal durch Umsetzung ihres Natriumsalzes mit Natriumdisulfit bereiten (B. **24**, 3235).

Das Glyoxal wird beim Eindampfen der Lösungen als eine amorphe, nicht flüchtige Masse erhalten, die an der Luft zerfliesst und auch in Alkohol und Aether leicht löslich ist. In dieser Form stellt es wahrscheinlich ein Hydrat dar, da *Methylglyoxal* und *Dimethylglyoxal* (S. 372, 374) leicht flüchtig sind (B. **21**, 809).

Verhalten: Durch Alkalien wird Glyoxal schon in der Kälte in Glycolsäure übergeführt, wobei die eine CHO-Gruppe reducirt, die andere oxydirt wird (vgl. Benzil und Benzilsäure, Bd. II):

$$\begin{matrix}CHO\\CHO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_2OH\\COOH\end{matrix}.$$

Es reducirt ammoniak. Silberlösung unter Spiegelbildung und vereinigt sich als Dialdehyd direct mit 2 Mol. primärem Natriumsulfit zu dem krystallinischen Glyoxalnatriumbisulfit $C_2H_2O_2(SO_3HNa)_2+H_2O$.

Mit primären und secundären Aminbasen setzt sich das Bisulfit glatt um, indem je nach der angewendeten Aminbase Derivate des Glycocolls oder Indolsulfosäuren (Bd. II) entstehen (B. **27**, 3258).

Bei der Einwirkung von conc. Ammoniak auf Glyoxal entstehen zwei Basen: Glycosin $\begin{matrix}CH—NH\\CH--N\end{matrix}\!\!>\!C—C\!<\!\begin{matrix}NH—CH\\N—CH\end{matrix}$ (B. **20**, R. 431) und in grösserer Menge Glyoxalin $\begin{matrix}CH—NH\\CH—N\end{matrix}\!\!>\!CH$ (A. **277**, 336), das sich in glatterer Reaction aus Glyoxal $2NH_3$ und Formaldehyd bildet und die Stammsubstanz der *Glyoxaline* (*Oxaline*) oder *Imidazole* (*Pyrr*[b]*monazole*) (s. Bd. II) ist. Verhalten zu o-Phenylendiamin, vgl. α-Diketone S. 374.

Kernsynthetische Reactionen. Wie Formaldehyd mit Blausäure das Nitril der Glycolsäure, Acetaldehyd das Nitril der Milchsäure liefern, so vereinigt sich Glyoxal mit Blausäure zu dem Nitril der Traubensäure. Ueber

die Condensation von Glyoxal mit Malonsäureester und Acetessigester s. B. **21**, R. 636.

Orthoglyoxaldiaethylenaether $\begin{matrix}CH_2O.CH.O.CH_2\\ CH_2O.CH.O.CH_2\end{matrix}$, F. 134°, entsteht durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Glycol und Glyoxal (B. **28**, R. 321).

Glyoxim s. S. 380. **Glyoxalosazon** s. S. 381. Mit Harnstoff verbindet sich das Glyoxal zu einem Diureïd, dem *Glycoluril* (s. d.).

Als Abkömmling des Glyoxals kann die **Acetaldehyddisulfosäure** $CHO.CH(SO_3H)_2$ betrachtet werden, welche 1. in Form ihrer Bisulfitverbdg. durch Erwärmen von Chloral mit Kaliumsulfit, 2. beim Sättigen von rauchender Schwefelsäure mit Acetylen (vgl. S. 106 und 233), sowie 3. durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetaldehyd (C. 1902 I, 405) entsteht. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie glatt in ameisensaure und methionsaure Salze gespalten (A. **303**, 114); Oxim, Azin, Hydrazon s. l. c.

Abkömmlinge des Glyoxals sind ferner die aus Acetylen durch Addition von 2ClOH, 2BrOH und $2Br_2$ entstehenden Verbindungen: Dichloracetaldehyd $CHCl_2.CHO$, Dibromacetaldehyd $CHBr_2CHO$, (vgl. S. 226), Acetylentetrabromid $CHBr_2.CHBr_2$ (S. 115).

Malondialdehyd $CH_2(CHO)_2$ ist nicht bekannt, indessen ist von ihm ableitbar das Tetraaethylsulfon $CH_2[CH(SO_2C_2H_5)_2]_2$, F. 154°, welches synthetisch durch Condensation von Formaldehyd mit 2 Mol. Methylendiaethylsulfon (S. 233) gewonnen worden ist (B. **33**, 1123).

Succindialdehyd [*Butandial*] $CHO.CH_2.CH_2.CHO$, Kp.$_{10}$ 67°, isomer mit Butyrolacton (S. 401), ist auch als Hydrat des Furfurans (S. 345) aufzufassen, in welches er durch Erhitzen mit Wasser übergeht und aus dem er in Form seines Tetramethylacetals $CH(OCH_3)_2CH_2.CH_2.CH(OCH_3)_2$, Kp. 202°, beim Behandeln mit methylalkoholischer Salzsäure entsteht. Mit Ammoniak bildet er Pyrrol, mit P_2S_3 Thiophen (vgl. 1,4-Diketone S. 376). Man erhält den freien Succindialdehyd am besten aus seinem Dioxim (S. 380) mit N_2O_3. Er polymerisirt sich leicht zu einer glasigen Form, aus der er durch Destillation regenerirt wird (Harries, B. **35**, 1183). Ueber Spaltung des Furfurans zu **Nitrosuccinaldehyd** und Ueberführung des letzteren durch Erwärmen mit Wasser in **Fumardialdehyd** CHO.CH:CH.CHO s. C. 1902 I, 1272. **Dibrommaleïndialdehyd** CHO.CBr:CBr.CHO, F. 69°, ist aus γβ-Dibrombrenzweinsäure mit Bromwasser erhalten worden (A. **232**, 89).

Adipindialdehyd $CHO.[CH_2]_4CHO$ aus αα-Dioxykorksäure durch Oxydation mit PbO_2 gewonnen, condensirt sich sogleich zum Theil zu Cyclopentenaldehyd (Bd. II) (B. **31**, 2106).

Korksäuredialdehyd, [*Octandial*] $CHO.[CH_2]_6CHO$, Kp.$_{30}$ 142°, entsteht mit PbO_2 aus Dioxyadipinsäure und polymerisirt sich leicht. **Dioxim,** F. 150°. Semicarbazid, F. 184° (B. **31**, 2106).

Oxime, Hydrazone und Osazone von Dialdehyden sind gemeinschaftlich mit den entsprechenden Abkömmlingen der Aldehydketone und Diketone abgehandelt (S. 378).

5. Ketonaldehyde oder Aldehydketone.

Brenztraubensäurealdehyd, *Acetylformyl, Methylglyoxal* [*Propanalon*] $CH_3.COCHO$, ist ein gelbes flüchtiges Oel, das aus seinem Monoxim, dem Isonitrosoaceton (S. 379) mit verdünnten Säuren abgeschieden wird.

Abkömmlinge des Methylglyoxals sind: **Dichlor-** und **Dibromaceton** $CH_3COCHCl_2$, Kp. 120° (vgl. S. 248), und $CH_3COCHBr_2$. Kp. 142°, aus Allylen

mit 2ClOH bez. 2BrOH; ebenso entstehen aus tert. Butylacetylen: **Dichlor-** und **Dibrompinakolin** $(CH_3)_3C.CO.CHCl_2$, F. 51°, und $(CH_3)_3C.CO.CHBr_2$, F. 75°, Derivate des tert. **Butylglyoxals** (C. 1900 II, 29). — Ueber die der Acetaldehyddisulfosäure (S. 372) entsprechende **Propanaldisulfosäure** $CH_3C(SO_3H)_2CHO$ aus Propionaldehyd und rauchender Schwefelsäure s. C. 1902 I, 405.

Isobutyrylformaldehyd, *Isopropylglyoxal,* [*3-Methylbutanal-2-on*] $(CH_3)_2CH.CO.CHO$, F. 95° aus Dimethylbutanonalsäure durch Schmelzen oder durch Kochen mit Wasser (B. **30**, 861).

In den Verbindungen, die man früher für β-Ketonaldehyde hielt und auch als Formylketone bezeichnet, z. B. Formylaceton $CH_3CO.CH_2.CHO$, hat man ungesättigte Ketole erkannt; sie sind daher im Anschluss an die gesättigten Ketole S. 368 abgehandelt worden.

Laevulinsäurealdehyd, [*Pentanal-4-on*] $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CHO$, Kp. 187° (760 mm), 70° (12 mm) wird aus seinem Methylal, Kp.$_{13}$ 86°, dem Einwirkungsproduct von kochender methylalkoholischer Salzsäure auf α-Methylfurfurol oder Sylvan erhalten (B. **31**, 37).

6. Diketone.

Die Diketone werden nach der gegenseitigen Stellung der CO-Gruppen als α- oder 1,2-Diketone, β- oder 1,3-Diketone, γ- oder 1,4-Diketone u. s. w. unterschieden.

Man hat sie als Diketosubstitutionsproducte der Paraffine aufgefasst und demgemäss die Namen gebildet. Die »Genfer Namen« enthalten zwischen dem Namen des Paraffins und der Endung »on« die Silbe »di«, also *[Butandion]* für $CH_3CO.COCH_3$. Die α-Diketone bezeichnet man meist als Verbindungen zweier Säureradicale, z. B. *Diacetyl* für $CH_3COCOCH_3$; die β-Diketone als acidylirte Monoketone, z. B. *Acetylaceton* $CH_3CO.CH_2COCH_3$.

Die Diketone reagiren ähnlich wie die Monoketone mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Zur Gewinnung der α-Diketone bilden ihre auf anderem Weg darstellbaren Oxime das Hauptausgangsmaterial. Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge der Diketone, Aldehydketone und Dialdehyde werden ihrer Bedeutung entsprechend für sich im Anschluss an die Diketone abgehandelt.

Ueber Mercaptol- und Sulfonbildung der Diketone s. B. **35**, 493.

1. α-Diketone oder 1,2-Diketone.

Man gewinnt die α-Diketone aus ihren Monoximen, den Isonitrosoketonen nach v. Pechmann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **20**, 3213; **21**, 1411; **22**, 527, 532; **24**, 3954), s. o. *Brenztraubensäurealdehyd.* Sie bilden sich auch bei der Oxydation von α-Ketolen und von Monoketonen bez. den entsprechenden secund. Alkoholen (neben Dinitroparaffinen S. 180) mit Salpetersäure (B. **28**, 555; C. 1900 II, 624; 1901 II, 334). Aus α-Bromolefinketonen mit der Gruppirung C:CBrCO entstehen sie statt der zu erwartenden α-Olefinketonalkohole (S. 369 und B. **34**, 2092).

Die α-Diketone sind im Gegensatz zu den farblosen aliphatischen Monoketonen gelb gefärbte, flüchtige Flüssigkeiten von stechendem chinonartigem Geruch.

1. Die α-Diketone unterscheiden sich von den β- und γ-Ketonen durch ihre Fähigkeit, sich mit Orthophenylendiaminen, gleich dem Glyoxal (S. 371), zu *Chinoxalinen* zu condensiren (s. d.):

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CO.R\\CO.R\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}N:CR\\N:CR\end{matrix} + 2H_2O.$$

In gleicher Weise reagiren mit o-Phenylendiaminen alle Körper mit der Gruppe $-CO.CO-$, wie Glyoxal, Brenztraubensäure, Glyoxylsäure, Alloxan, Dioxyweinsäure u. a. m. 2. Mit Ammoniak und Aldehyden bilden die α-Diketone, gleich dem Glyoxal, *Glyoxaline* (s. d.):

$$\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix} + 2NH_3 + CH_3CHO = \begin{matrix}CH_3C{-}NH\\CH_3C{=}N\end{matrix}\!\!>C.CH_3 + 3H_2O.$$

3. Kernsynthetische Reactionen: Eine bemerkenswerthe Condensation erleiden ferner die α-Diketone, welche neben der CO-Gruppe eine CH_2-Gruppe enthalten, bei der Einwirkung von Alkalien, wobei zunächst *Aldole* und dann *Chinone* gebildet werden (B. **22**, 2115; **28**, 1845):

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CO.CH_3\\CH_3CO.CO.CH_3\\\text{2 Mol. Diacetyl}\end{matrix} \text{ geben } \begin{matrix}CH_3.C(OH).CO.CH_3\\CH_2{-}CO.CO.CH_3\\\text{Aldol des Diacetyls}\end{matrix} \text{ und } \begin{matrix}CH_3.C.CO.CH\\HC.CO.C.CH_3\\\text{p-Xylochinon.}\end{matrix}$$

4. Mit Blausäure vereinigt sich das Diacetyl zu dem Nitril der *Dimethyltraubensäure* (s. Glyoxal) (B. **22**, R. 137).

Diacetyl, *Diketobutan, Dimethyldiketon, Dimethylglyoxal [Butandion]* $CH_3COCOCH_3$, Kp. 87—89°, bildet eine gelbe Flüssigkeit von chinonartigem Geruch. Es ist aus Isonitrosoaethylmethylketon durch Spaltung, aus Methylaethylketon bez. aus Methylaethylcarbinol durch Oxydation mit Salpetersäure, neben Dinitroaethan (S. 378), aus Oxaldiessigsäure oder Ketipinsäure $CO_2H.CH_2CO.CO.CH_2.CO_2H$ durch Abspaltung von $2CO_2$ beim Erhitzen (B. **20**, 3183), sowie durch Oxydation von Tetrinsäure (s. d.) mit MnO_4K erhalten worden (B. **26**, 2220; A. **288**, 27), vgl. Dimethyltraubensäure. Schliesslich entsteht es auch bei der Elektrolyse von Brenztraubensäure $CH_3CO.COOH$ neben Essigsäure (B. **33**, 650). **Tetrachlordiacetyl** $CHCl_2CO.CO.CHCl_2$, F. 84°, aus Chloranilsäure durch Kaliumchlorat neben Tetrachloraceton (S. 248) (B. **22**, R. 809; **23**, R. 20). **Dibromdiacetyl** $(CH_2Br.CO)_2$ und **Tetrabromdiacetyl** $(CHBr_2.CO)_2$, entstehen durch Einwirkung von Brom auf Diacetyl (B. **23**, 35).

Acetylpropionyl, *Methylaethyldiketon*, [2,3-*Pentandion*] $C_2H_5COCOCH_3$, Kp. 108°, aus Isonitrosoaethylaceton, sowie aus α-Bromaethylidenaceton $CH_3.CH{:}CBrCOCH_3$ durch Verseifung (B. **34**, 2092), condensirt sich zu Durochinon. **Acetylbutyryl** [2,3-*Hexandion*] $C_3H_7COCOCH_3$, Kp. 128°. **Acetylisobutyryl** $(CH_3)_2CHCO.COCH_3$, Kp. 115°, entsteht auch durch Verseifung des Acetoxymesityloxyds (S. 379). **Acetylisovaleryl** $(CH_3)_2CHCH_2COCOCH_3$, Kp. 138°. **Acetylcaproyl** $CH_3[CH_2]_4CO.CO.CH_3$, Kp. 172° (C. 1898 II, 965; 1900 II, 624). **Acetylisocaproyl** $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COCOCH_3$, Kp. 163° (B. **22**, 2117; **24**, 3956).

Die symmetrischen Diketone: **Dipropionyl** $CH_3CH_2CO.COCH_2CH_3$, **Dibutyryl** $CH_3CH_2CH_2CO.COCH_2CH_2CH_3$, **Diisobutyryl** $(CH_3)_2CHCO.COCH(CH_3)_2$, **Diisovaleryl** $(CH_3)_2CHCH_2CO.COCH_2CH(CH_3)_2$ sind durch Oxydation mit Salpetersäure aus den α-Ketolen, den Verseifungsproducten der Olefinglycolester (S. 342) erhältlich, welche letzteren *polymer* mit den genannten Diketonen sind und früher für identisch mit diesen gehalten wurden (J. pr. Ch. [2] **62**, 364).

α-Diketondichloride entstehen durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf alkylirte Acetylene (S. 108) nach der Gleichung:

$$C_2H_5.C{\equiv}C.CH_3 + 2ClOH = C_2H_5.CCl_2.CO.CH_3 + H_2O.$$

Methyl-α-dichlorpropylketon $C_2H_5CCl_2.CO.CH_3$, Kp. 138°, gibt bei der Reduction Methyl-n-propylketon, mit Potaschelösung Durochinon (Bd. II). Angelikasäure (S. 326) und α-Aethylacrylsäure. Die beiden Säuren entstehen durch eine intramoleculare Atomverschiebung, die an die Bildung von Benzilsäure aus Benzil erinnert (S. 47).

2. β-**Diketone** oder 1,3-**Diketone** entstehen nach zwei kernsynthetischen Reactionen: 1. ähnlich wie die Oxymethylenketone durch Einwirkung von Essigsäureestern auf Ketone in Aether bei Gegenwart von Natriumaethylat oder metallischem Natrium (Claisen, B. **22**, 1009; **23**, R. 40). Der Condensation geht wahrscheinlich die Bildung einer Natriumverbindung der Orthoessigsäure (S. 295) voraus, vgl. Oxymethylenketone (S. 368) und Acetessigester (S. 436):

$$CH_3C(OC_2H_5)_2O + C_2H_5ONa = CH_3C(O.C_2H_5)_2(O.Na)$$

$$CH_3C(OC_2H_5)_2(ONa) + H_2CHCOCH_3 = CH_3C(ONa){:}CH.CO.CH_3 + 2C_2H_5OH.$$

2. Durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Acetylchlorid und Zersetzung der Aluminiumverbindung, eine Reaction, die von Combes entdeckt und von Gustavson richtig gedeutet wurde (B. **21**, R. 252; **22**, 1009; C. 1901 I, 1263):

$$3CH_3COCl + AlCl_3 = (CH_3CO)_2CH.CCl_2OAlCl_2 + 2HCl.$$

$$(CH_3CO)_2CH.CCl_2OAlCl_2 \xrightarrow{H_2O} (CH_3CO)_2CHCO_2H \xrightarrow{-CO_2} (CH_3CO)_2CH_2.$$

Ueber Spaltung des Isobutyrylacetessigesters zu Isobutyrylacetylmethan s. C. 1900 II, 317.

Constitution. Wie die Oxymethylenketone (S. 368) oder Formylketone, besitzen die β-Diketone einen säureähnlichen Charakter. Während man die Formylketone als Oxymethylenverbindungen betrachtet, nimmt man zwar für die Salze der β-Diketone, z. B. für $CH_3CO.CH{=}C(ONa).CH_3$ die »*Keto-Enol*«formel an, hält aber für die freien Ketone an der Diketoformel (vgl. auch *Acetessigester* S. 435 und *Formylessigester* S. 422, fest (A. **277**, 162), wofür auch die Molecularrefraction spricht (B. **25**, 3074).

Verhalten. Besonders charakteristisch ist die Fällung der löslichen Alkalisalze der *β*-Diketone durch Kupferacetatlösung. Durch Eisenchlorid werden sie in alkoholischer Lösung intensiv roth gefärbt. Ueber ihr bemerkenswerthes Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin s. S. 379, 381.

Acetylaceton $CH_3COCH_2COCH_3$, Kp. 137°, Bildung siehe oben. Durch Electrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriumacetylaceton, oder durch Einwirkung von Jod auf dasselbe entsteht Tetraacetylaethan (B. **26**, R. 884); mit S_2Cl_2 und SCl_2: Dithio- und Monothioacetylaceton (B. **27**, R. 401, 789); mit H_2S entsteht ein dimeres Dithioacetylaceton $(C_5H_8S_2)_2$, F. 163° (C. 1901 II, 397). Mit $(CN)_2$ verbindet sich Acetylaceton bei Gegenwart von etwas Natriumaethylat zu **Cyanimidomethylacetylaceton** $HN{=}C(CN).CH(COCH_3)_2$ F. 130°, das sich in alkoholischer Lösung in CNH und **Cyanacetylaceton** $CN.CH(CO.CH_3)_2$, F. 50°, spaltet und zu **Diimidotetracetylbutan** $(CH_3CO)_2CH(NH).C(NH).CH(COCH_3)_2$, F. 147° (B. **31**, 2938).

Die Metallsalze des Acetonylacetons sind vor anderen ähnlichen Verbindungen durch ihre grosse Beständigkeit und Mannigfaltigkeit ausgezeichnet; man hat Salze des Acetonylacetons mit Be, Al, Cr, Mn, Zn, Fe, Cu, Hg, Mo und sogar mit Pt'' (C. 1900 I, 588; B. **34**, 2584). **Acetylacetonkupfer** $(C_5H_7O_2)_2Cu$. **Acetylacetonberyllium** $(C_5H_7O_2)_2Be$, F. 108°, Kp. 270°. **Acetylacetonaluminium** $(C_5H_7O_2)_3Al$, F. 193°, Kp. 314°; die Dampfdichte dieser Verbindungen spricht für die Zweiwerthigkeit des Berylliums und für Dreiwerthigkeit

des Aluminiums. **Chromacetylaceton** $(C_5H_7O_2)_3Cr$ ist violett gefärbt, kocht bei 340° und gibt einen grünen Dampf (Combes B. **28**, R. 10; C. 1899 II, 525).

Octochloracetylaceton, F. 43°. **Octobromacetylaceton** $CBr_3.COCBr_2COCBr_3$, F. 154°, aus Phloroglucin mit Chlor oder Brom (s. Bd. II u. B. **23**, 1717).

Alkylirte Acetylacetone wurden aus Acetylaceton mit Natrium und Jodalkylen erhalten (Combes, B. **20**, R. 285; **21**, R. 11).

Acetyl-methylaethylketon, *Acetylpropionylmethan* $CH_3COCH_2COC_2H_5$, Kp. 158°. **Acetylmethylpropylketon**, *Acetylbutyrylmethan*, Kp. 175° (B. **22**, 1015). **Acetylisobutyrylmethan**, Kp. 168°, wird auch durch Ketonspaltung des Isobutyrylacetessigesters $CH_3COCH(COC_3H_7)COOR$ beim Kochen mit Wasser erhalten (B. **31**, 1342; C. 1900 II, 317). **Acetylcaproylmethan** $CH_3[CH_2]_4CO.CH_2.COCH_3$, Kp.$_{22}$ 106°, entsteht aus Acetyloenanthyliden (S. 255), einem Acetylenketon mittelst Schwefelsäure (C. 1900 II, 1262).

Höhere β-Diketone s. C. 1902 I, 566.

3. γ-Diketone oder 1,4-Diketone.

Die γ-Diketone vermögen keine Salze zu bilden und lösen sich daher nicht in Alkalien. Mit Hydroxylamin bilden sie Mono- und Dioxime (S. 380), mit Phenylhydrazin Mono- und Dihydrazone (S. 381), die farblos sind. Sie sind durch die Fähigkeit ausgezeichnet, leicht in *Furfuran-*, *Thiophen-* und *Pyrrolderivate* überzugehen, wie am Beispiel des Acetonylacetons auseinandergesetzt wird.

Acetonylaceton, s-*Diacetylaethan* [2,5-*Hexandion*] $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$, F. —9°, Kp. 194°, D_{20} 0,973, entsteht aus *Pyrotritarsäure* $C_7H_8O_3$ und aus *Acetonylacetessigester* (s. d.) durch Erhitzen mit Wasser (B. **18**, 58); ferner aus *Isopyrotritarsäure* und aus *Diacetylbernsteinsäureester* durch Kochen mit Pottaschelösung (Darstellung) (B. **33**, 1219). Es bildet eine angenehm riechende, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit.

Uebergang des Acetonylacetons in 1,4-Dimethylfurfuran, -thiophen- und -pyrrol (Paal, B. **18**, 58, 367, 2251).

1. Durch Entziehung von 1 Mol. Wasser aus dem Acetonylaceton beim Destilliren mit Zinkchlorid oder P_2O_5 entsteht Dimethylfurfuran (B. **20**, 1085):

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO.CH_3 \end{matrix} = \begin{matrix} CH{=}C \\ \dot{C}H{=}C \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ O \\ CH_3 \end{matrix} + H_2O$$

Dimethylfurfuran.

In gleicher Weise reagiren auch andere γ-Diketoverbindungen (Knorr, B. **17**, 2756).

2. Beim Erhitzen mit Schwefelphosphor entsteht aus Acetonylaceton Dimethylthiophen:

$$\begin{matrix} CH_2.CO.CH_3 \\ \dot{C}H_2.CO.CH_3 \end{matrix} + SH_2 = \begin{matrix} CH{=}C \\ \dot{C}H{=}C \end{matrix}\!\!>\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ S \\ CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

Dimethylthiophen.

In analoger Weise entstehen aus allen γ-Diketonen oder (1,4)-Dicarbonylverbindungen, wie aus den γ-Ketonsäuren (S. 444) die entsprechenden Thiophenderivate (B. **19**, 551).

3. Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht aus Acetonylaceton Dimethylpyrrol:

$$\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\ CH_2.CO.CH_3\end{matrix} + NH_2 = \begin{matrix}CH{=}C\\ CH{=}C\end{matrix}\!\!>\!\!NH + 2H_2O$$

Dimethylpyrrol.

In analoger Weise reagiren alle Körper, welche 2 CO-Gruppen in der (1,4)-Stellung enthalten (wie Diacetbernsteinsäureester und Lävulinsäureester) mit Ammoniak und einfachen oder complexen primären Aminen. Die hierbei entstehenden *Pyrrol*derivate zeigen die Eigenschaft, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren einen Fichtenspahn intensiv roth zu färben; es kann daher diese Reaction zum Nachweis aller (1,4)-Diketoverbindungen dienen (B. **19**, 46).

Bei allen diesen Umwandlungen des Acetonylacetons in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate kann man annehmen, dass ersteres zunächst aus der Diketonform in die Pseudoform des Diolefinglycols übergehe, s. S. 49:

$$\begin{matrix}CH_2.CO.CH_3\\ CH_2.CO.CH_3\end{matrix} \text{ bildet } \begin{matrix}CH{=}C(OH)CH_3\\ CH{=}C(OH)CH_3\end{matrix}$$

aus welcher dann durch Ersatz der 2 OH-Gruppen durch O, S oder NH die entsprechenden Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolverbindungen entstehen (s. B. **19**, 551).

ω-Dimethyllaevulinsäuremethylketon, *α-Dimethylacetonylaceton* $(CH_3)_2CH.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Kp.$_{12}$ 91°, ist als Abbauproduct des Tanacetons, eines Terpenketons (Bd. II), sowie aus Methylheptenonglycol $(CH_3)_2C(OH).CH(OH).CH_2.CH_2.COCH_3$ durch Kochen mit Schwefelsäure erhalten werden (B. **35**, 1179).

1,5- oder **δ-Diketone** sind nicht bekannt. Versucht man dieselben aus den durch Condensation von Aldehyden mit Acetessigester dargestellten δ-Diketondicarbonsäureestern, wie αα-Diacetylglutarsäureester $\begin{matrix}CH_3CO\\ C_2H_5OCO\end{matrix}\!\!>\!\!CH.CH_2CH\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}$ durch Abspaltung der Carboxaethyle darzustellen, so erhält man z. B. statt des Diacetylpropans oder 2,5-Heptandions $CH_3CO.CH_2CH_2CH_2.COCH_3$ ein carbocyclisches Condensationsproduct des 3-Methyl-Δ2-R-hexen (Bd. II) (A. **288**, 321).

ε-Diketone (1,6): Durch Electrolyse des laevulinsauren Kaliums entsteht ein ε-Diketon: $2CH_3COCH_2CH_2COO.K \longrightarrow CH_3COCH_2CH_2.CH_2CH_2.COCH_3$, das **Diacetylbutan** oder [2,7-*Oktandion*] F. 44°, welches auch durch Ketonspaltung von Diacetyladipinsäureester (s. d.) erhalten wird (B. **33**, 650).

ζ-Diketone (1,7). Ein ζ- oder 1,7-Diketon ist in dem **Diacetylpentan**

$CH_3CO(CH_2)_5CO.CH_3$ bekannt geworden, dasselbe geht durch Reduction unter intramolecularer Pinakonbildung in **Dimethyldihydroxyheptamethylen** $CH_3\overline{C(OH)(CH_2)_5C(OH)}.CH_3$ über (B. **23**, R. 249; **24**, R. 634; **26**, R. 316).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Dialdehyde, Aldehydketone und Diketone.

1. Ueber die Einwirkung von NH_3 auf Glyoxal vgl. S. 371, auf Acetonylaceton S. 377.

2. Oxime. A. **Monoxime.** Aldoxime der α-Aldehydketone und Monoxime der α-Diketone: Isonitrosoketone oder Oximidoketone. Diese Verbindungen entstehen: 1a) durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf Ketone (B. **20**, 639). Dabei geben gemischte Ketone, in denen die CO-Gruppe mit $2CH_2$-Gruppen verbunden ist, zwei verschiedene Isonitrosoketone; enthalten die Ketone ein tertiäres Alkyl mit CO verbunden, so entsteht nur ein Isonitrosoketon (C. 1898 II, 965).

1b) Durch Einwirkung von Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumaethylat oder Salzsäure auf Ketone, wobei bald Natriumaethylat, bald Salzsäure eine bessere Ausbeute gibt (B. **20**, 2194; **28**, 1915):

$$CH_3CO.CH_3 + NO.O.C_5H_{11} = CH_3.CO.CH(N.OH) + C_5H_{11}.OH.$$

Durch überschüssiges Amylnitrit wird die gebildete Oximidoverbindung zerlegt, indem die Oximidogruppe durch Sauerstoff ersetzt wird, unter Bildung von α-Diketoverbindungen (B. **22**, 527).

2. In ähnlicher Weise wie das Aceton aus dem Acetessigester (S. 439) entsteht aus der Oximidoverbindung des letzteren Isonitroso- oder Oximidoaceton (B. **15**, 1326). Die freie Acetessigsäure wird direct durch salpetrige Säure in Oximidoaceton und CO_2 zerlegt:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H + NO.OH = CH_3.COCH(N.OH) + CO_2 + H_2O.$$

In gleicher Weise entstehen aus den monoalkylirten Acetessigsäuren und ihren Estern durch Abspaltung von CO_2 (B. **20**, 531) direct die Oximidoverbindungen der höheren Acetone:

$$CH_3.CO.CH\langle^{O}_{CO_2H} + NO.OH = CH_3.CO.C\langle^{R}_{N.OH} + CO_2 + H_2O.$$

während die dialkylirten Acetessigsäuren nicht ähnlich reagiren (B. **15**, 3067).

Eigenschaften. Die Isonitroso- oder Oximidoketone sind farblose krystallinische Körper, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, in Wasser meist schwerer löslich. Sie lösen sich in Alkalien, indem der Wasserstoff der OH-Gruppe durch Metall ersetzt wird, zu intensiv gelb gefärbten Salzen und geben mit Phenol und Schwefelsäure eine gelbe, nicht aber die intensiv blaue Färbung der Nitrosoreaction (B. **15**, 1529).

Verhalten. 1. Aehnlich wie in den Ketonoximen kann auch in den Isonitrosoketonen die Oximidogruppe abgespalten und durch Sauerstoff ersetzt werden, wobei die Diketoverbindungen $\_CO.CO\_$ gebildet werden. Diese Umwandlung erfolgt durch Einwirkung von Natriumbisulfit und Kochen der so gebildeten Imidosulfosäuren $CO.C:NSO_3H$ mit verdünnten Säuren (B. **20**, 3162). Die Reaction wird auch durch directes Kochen der Isonitrosoketone mit verdünnter Schwefelsäure bewirkt (B. **20**, 3213). Leichter erfolgt die Spaltung zuweilen durch salpetrige Säure (B. **22**, 532).

2. Durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, werden die Aldoximidoketone, ähnlich den Aldoximen (S. 235) in Acidylcyanide oder α-Ketoncarbonsäurenitrile (S. 433) übergeführt (B. **20**, 2196).

3. Durch Reduction der Isonitrosoketone mit Zinnchlorür entstehen Amidoketone (S. 369).

4. Durch Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin gehen die Isonitrosoketone in die sog. *Osazone* über, wie $CH_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ Acetonosazon (B. **22**, 528).

5. Durch weitere Einwirkung von Hydroxylamin (B. **16**, 182) auf Isonitrosoaceton entstehen durch Ersatz des Ketonwasserstoffs die sog. *Ketoximsäuren* oder *Dioxime* der α-Aldehydketone und α-Diketone.

6. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Benzylchlorid auf Isonitrosoaceton entsteht der Benzylaether, welcher isomer ist mit dem aus Benzylacetessigsäure erhaltenen Benzylisonitrosoaceton:

$CH_3.CO.CH.N.O.C_7H_7$	und	$CH_3.CO.C{<}^{C_7H_7}_{N.OH}$
Isonitrosoaceton-benzylaether		Benzyl-isonitrosoaceton.

Es wird hierdurch erwiesen, dass in den Isonitrosoverbindungen die Oximidgruppe N.OH enthalten ist (B. **15**, 3073). Ueber die Salzbildung der Isonitrosoketone s. B. **16**, 835.

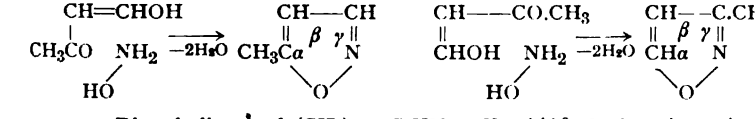
Isonitrosoaceton, *Aldoxim des Brenztraubensäurealdehydes* $CH_3.CO.CH(NOH)$, F. 65°, krystallisirt in silberglänzenden Blättchen oder Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen; in Wasser ist es leicht löslich und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Vgl. auch *Brenztraubensäurealdehyd* (S. 372).

Monoxime der α-Diketone. **Isonitrosomethylaceton** $CH_3CO.C{=}N OH.CH_3$, F. 74°, Kp. 185—188°. **Isonitrosomethylpropylketon** $CH_3CO.C{=}N OH.CH_2CH_3$, F. 52—53°, Kp. 183—187°, **Isonitrosodiaethylketon** $C_2H_5.CO.C{=}NOH.CH_3$, F. 59—62°. **Isonitrosomethylbutylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.C_3H_7$, F. 49,5°. **Isonitrosomethylisobutylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH(CH_3)_2$, F. 75°. **Isonitrosomethylisoamylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH_2CH(CH_3)_2$, F. 42°. **Isonitrosomethylisocaprylketon** $CH_3CO.C{=}NOH.CH_2CH_2CH(CH_3)_2$, F. 38°. Andere Isonitrosoketone s. C. 1899 I, 190; II, 524.

B. Oximanhydride der β-Diketone oder Isoxazole.

Monoxime der β-Formylketone und der β-Diketone sind nicht bekannt. Bei dem Versuch, sie darzustellen, findet unter Abspaltung von Wasser eine intramoleculare Anhydridbildung statt. Die entstehenden Oximanhydride sind isomer mit den ebenfalls fünfgliederigen Oxazolen (s. d.), sie werden daher **Isoxazole** (*Furo[a]monazole*) genannt (B. **21**, 2178; **24**, 390; **25**, 1787).

α-Methylisoxazol CH_3-α-C_3H_2NO, Kp. 122°, und **γ-Methylisoxazol** CH_3-γ-C_3H_2NO, Kp. 118°, entstehen aus Oxymethylen- oder Formylaceton, es sind wasserhelle Flüssigkeiten von intensivem Pyridingeruch. Das α-Methylisoxazol lagert sich leicht in *Cyanacton* (S. 442) um:



αγ-Dimethylisoxazol $(CH_3)_2$-αγ-C_3HNO, Kp. 141°, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, entsteht aus Acetylaceton und Hydroxylaminchlorhydrat.

C. **Dioxime.**

a) **Glyoxime** oder **α-Dioxime.** Aus dem Glyoxal, dessen Monoxim nicht bekannt ist, dem Brenztraubensäurealdehyd und den α-Diketonen entstehen durch Behandlung mit Hydroxylaminchlorhydrat die α-Dioxime oder Glyoxime, zu deren Darstellung man auch von α-Isonitrosoketonen oder α-Dichlorketonen ausgehen kann.

Glyoxim $CH(=NOH).CH(=NOH)$, F. 178° (B. **17**, 2001; **25**, 705; **28**, R. 620), entsteht auch aus Trichlormilchsäure (S. 395). **Methylglyoxim, Acetoximsäure** $CH_3C(NOH).CH(NOH)$, F. 153°. **Dimethylglyoxim,** *Diacetyldioxim* $CH_3C(NOH).C(NOH)CH_3$, F. 234° (B. **28**, R. 1006). **Methylaethylglyoxim** $CH_3C(NOH).C(NOH).C_2H_5$, F. 172° (B. **34**, 3978). **Methylpropylglyoxim**, F. 168°, tert-**Butyglyoxim** $(CH_3)_3C.C(NOH)CH(NOH)$, F. 102°, aus Dichlorpinakolin (S. 373). **Methylisobutylglyoxim**, F. 170—172°. Höhere homologe Glyoxime s. C. 1899 II, 524.

b) **Glyoximhyperoxyde** (B. **23**, 3496) entstehen aus den Glyoximen beim Behandeln mit NO_2 in Aether: **Dimethylglyoximhyperoxyd** $\begin{matrix}CH_3C=N-O\\CH_3C=N-O\end{matrix}$, Kp. 222°. **Methylaethylglyoximhyperoxyd,** $Kp._{16}$ 115°.

c) **Furazane,** *Azoxazole, Furo*-[a,a_1]-*diazole* nennt man die aus einigen α-Dioximen erhaltenen Anhydride. Das Furazan $\begin{matrix}CH:N\\CH:N\end{matrix}\!\!>\!O$ selbst ist nicht bekannt, wohl aber z. B. das *Dimethylfurazan* aus Diacetyldioxim s. Bd. II.

d) **β-Dioxime** sind nicht bekannt, siehe oben: Oximanhydride der β-Diketone oder Isoxazole.

e) **γ-Dioxime**, die sich systematisch von den γ-Dialdehyden, γ-Aldehydketonen und γ-Diketonen ableiten, entstehen: 1. Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrol (B. **22**, 1968) und Alkylpyrrole (B. **23**, 1788). 2. Aus γ-Diketonen mit Hydroxylamin. Beim Kochen mit Kalilauge zerfallen sie in die entsprechenden Säuren oder in γ-Diketone.

Succinaldehyddioxim $HO.N:CHCH_2CH_2CH:N.OH$, F. 173°, liefert durch Reduction Tetramethylendiamin (S. 360), mit N_2O_3 Succindialdehyd (B. **35**, 1184). **Aethylsuccinaldioxim** $HO.N:CHCH(C_2H_5).CH_2CH:N(OH)$, F. 135°. **Propionylpropionaldioxim** $CH_3CH_2C:N(OH).CH_2CH_2CH:N(OH)$, F. 85°. **Methyllaevulinaldioxim** $CH_3.C:N(OH).CH_2CH(CH_3).CH:N(OH)$. **Acetonylacetondioxim** $CH_3.C:N(OH)CH_2CH_2C:N(OH).CH_3$, F. 135°.

ωω-**Diacetylpentandioxim** $CH_3C:N(OH)(CH_2)_5C:N(OH)CH_3$, F. 172°.

3. Hydrazin- und Phenylhydrazinabkömmlinge.

Dimethylaziaethan $\begin{matrix}CH_3C=N\\CH_3C=N\end{matrix}$, schmilzt über 270°, und **Dimethylbishydrazimethylen** $\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!\!>\!C(CH_3).C(CH_3)<\!\!\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$, F. 158°, entstehen aus Diacetyl und Hydrazin (J. pr. Ch. [2] **44**, 174), das Dimethylaziaethan auch aus **Diacetylacetylhydrazon** $CH_3C(N:N.COCH_3):C(OH)CH_3$, F. 167°, durch Erwärmen mit Alkalien. **Mono-** und **Disemicarbazon** des **Diacetyls** $CH_3C(N:NCONH_2):C(OH)CH_3$, F. 235° und $[CH_3(C:NNHCONH_2)]_2$, F. 279°, s. B. **35**, 347. — **Glyoxalbisguaniclin** $\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\!\!>\!C.NHN:CH.CH:NNHC<\!\!\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix} + H_2O$, F. 265° unter Zersetzung, entsteht aus Dichloraldehyd (S. 226) und Amidoguanidin (A. **302**, 284).

Monohydrazone. **Brenztraubenaldehydrazon** $CH_3CO.CH{:}NNHC_6H_5$, F. 148°, entsteht durch Verseifung mit alkoholischer Aetznatronlauge aus dem Einwirkungsproduct von Diazobenzolchlorid auf Natriumacetessigester (vgl. auch C. 1901 I, 299). **Diacetylhydrazon** $CH_3.CO.C{:}(NNHC_6H_5)CH_3$, F. 133°, aus Diacetyl und aus Methylacetessigester (A. **247**, 190).

α-Acetylpropionylhydrazon $CH_3C(:NNHC_6H_5).CO.C_2H_5$, F. 97° aus Acetylpropionyl. **β-Acetylpropionylhydrazon** $CH_3.CO.C(:NNHC_6H_5)C_2H_5$, F. 117°, aus Aethylacetessigsäure mit Diazobenzolchlorid.

Dihydrazone oder **Osazone.** Das Glyoxal (S. 371), Methylglyoxal (S. 372), die α-Diketone und die α-Isonitrosoacetone liefern mit Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molecülen Wasser: Di-Phenylhydrazone sog. **Osazone,** die auch aus α-Oxyaldehyden, α-Oxyketonen, α-Amidoaldehyden und α-Amidoketonen entstehen. Für die Chemie der Aldopentosen, Aldo- und Ketohexosen sind die Osazone von besonderer Bedeutung geworden. Durch Oxydation mit chromsaurem Kalium und Essigsäure gehen die Osazone in **Osotetrazone** über, die mit Salzsäure und Eisenchlorid in **Osotriazone** umgewandelt werden:

$$\begin{matrix} CH_3C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ CH_3C{=}N{-}NHC_6H_5 \\ \text{Diacetylosazon} \end{matrix} \xrightarrow{O} \begin{matrix} CH_3C{=}N{-}NC_6H_5 \\ CH_3C{=}N{-}NC_6H_5 \\ \text{Diacetylosotetrazon} \end{matrix} \xrightarrow[HCl]{FeCl_3} \begin{matrix} CH_3C{=}N \\ CH_3C{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5 \quad \text{Diacetylosotriazon.}$$

Glyoxalosazon $C_6H_5NHN{:}CH.CH{:}N.NHC_6H_5$. F. 177°, entsteht auch aus Formaldehyd und Phenylhydrazin unter Zwischenbildung von Glycolylaldehyd (S. 364; B. **30**, 2459). **Glyoxalosotetrazon** $\begin{matrix} CH{:}N.NC_6H_5 \\ CH{:}N.NC_6H_5 \end{matrix}$, F. 145° (B. **17**, 2001; **21**, 2752; **26**, 1045). **Methylglyoxalosazon** $C_6H_5NH.N{:}C(CH_3).CH{:}N.NHC_6H_5$, F. 145° (B. **26**, 2203). **Methylglyoxalosotetrazon** $\begin{matrix} CH{:}N.NC_6H_5 \\ CH_3C{=}N.NC_6H_5 \end{matrix}$, F. 107°. **Methylglyoxalosotriazon** $\begin{matrix} CH{:}N \\ CH_3C{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$, Kp_{50} 150° (B. **21**, 2755).

Diacetylosazon (Formel s. o.), schmilzt bei 236° unter Zersetzung (B. **20**, 3184; A. **249**, 203). **Diacetylosotetrazon** (Formel s. o.), schmilzt bei 169° unter Zersetzung. **Diacetylosotriazon** (Formel s. o.), F. 35°, Kp. 255° (B. **21**, 2759). **Acetylpropionylosazon.** F. 162° (B. **21**, 1414, A. **247**, 221).

Die 1,3-Diketone und die 1,3-Oxymethylenketone (S. 368) bilden mit Hydrazin und Phenylhydrazin: **Pyrazole** (Bd. II), die man als Abkömmlinge von 1,3-Olefinketolen auffassen kann (A. **279**, 237), z. B. gibt Oxymethylenaceton mit Hydrazin: 3-**Methylpyrazol** $\begin{matrix} N{-}{-}NH \\ | \quad\quad | \\ CH_3.C.CH{:}CH \end{matrix}$ (B. **27**, 954).

Acetonylaceton, ein 1,4-Diketon liefert mit Phenylhydrazin: **Acetonylacetonosazon,** F. 120°, und **Phenylamidodimethylpyrrol** $\begin{matrix} CH{:}C{-}CH_3 \\ | \quad\quad >NNHC_6H_5, \\ CH{:}C{-}CH_3 \end{matrix}$ F. 90°, Kp. 270°, (B. **18**, 60; **22**, 170). Umsetzungsproducte des Acetonylacetons mit Hydrazin s. C. 1901 II, 188.

α-Hydrazoxime. **Methylglyoxal-phenylhydrazoxim** $CH_3.C{:}N(NHC_6H_5).CH{:}NOH$, F. 134°, wird aus der Isonitrosoacetessigsäure durch Einwirkung von Phenylhydrazin erhalten. Es geht leicht unter Abspaltung von Wasser in Methyl-n-phenylosotriazol $\begin{matrix} CH_3C{-}{-}N \\ CH{=}N \end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$ (Bd. II) über (A. **262**, 278).

7. Alkoholsäuren oder Oxysäuren $C_nH_{2n}\begin{cases}CO_2H\\OH.\end{cases}$

Die Alkoholsäuren sind, wie das der Name ausdrückt, Verbindungen von gemischter Function. Da sie eine Carboxylgruppe enthalten, zeigen sie alle Eigenschaften von Monocarbonsäuren. Die mit dem Kohlenwasserstoffrest verbundene OH-Gruppe verleiht ihnen dazu noch alle Eigenschaften einwerthiger Alkohole. Wie in der Einleitung zu den zweiwerthigen Verbindungen auseinandergesetzt wurde, müssen die Alkoholsäuren in primäre, secundäre und tertiäre Alkoholsäuren eingetheilt werden, je nachdem sie ausser der Carboxylgruppe das für die primären Alkohole characteristische Radical $-CH_2OH$, oder das für die secundären Alkohole characteristische Radical $=CHOH$, oder die tertiäre Alkoholgruppe $\equiv C.OH$ enthalten. Diese Verschiedenheit findet ihren Ausdruck in dem Verhalten der Alkoholsäuren bei der Oxydation (vgl. S. 387). Dagegen hängt die Wirkungsweise der in einer Alkoholsäure enthaltenen alkoholischen Hydroxylgruppe auf die in demselben Molecül enthaltene Carboxylgruppe wesentlich von der relativen Stellung dieser beiden Gruppen zu einander ab. Gerade diese verschiedene gegenseitige Stellung der beiden reactionsfähigen Gruppen bedingt Klassenunterschiede neuer Art, die deshalb in den Vordergrund der Betrachtung gestellt werden sollen.

Man bezeichnet die Alkoholsäuren meist als Oxyfettsäuren oder Hydroxyfettsäuren, um damit auszudrücken, dass sie sich durch Ersatz von einem Wasserstoffatom durch die Hydroxylgruppe von den Fettsäuren ableiten lassen.

Die »Genfer Namen« werden durch Einschiebung der einen Alkohol kennzeichnenden Silbe »ol« zwischen den Namen des Kohlenwasserstoffs und das Wort Säure gebildet: $CH_2OH.COOH$, Oxyessigsäure oder [*Aethanolsäure*].

Von den Alkoholsäuren sind die Glycolsäure und die gewöhnliche oder Gährungsmilchsäure die bekanntesten und wichtigsten Vertreter.

Allgemeine Bildungsweisen.

1. Durch gemässigte Oxydation a) der diprimären, primär-secundären und primärtertiären Glycole mittelst verdünnter Salpetersäure oder Platinschwamm und Luft:

$$\underset{\text{Glycol}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}} + O_2 = \underset{\text{Glycolsäure}}{\begin{matrix}CH_2.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O; \qquad \underset{\alpha\text{-Propylen-glycol}}{\begin{matrix}CH_3.CH.OH\\|\\CH_2.OH\end{matrix}} + O_2 = \underset{\alpha\text{-Milchsäure.}}{\begin{matrix}CH_3.CH.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}} + H_2O$$

b) Durch Oxydation von Oxyaldehyden.

2. Durch Reduction von *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* (Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$) und *Dicarbonsäuren* (Oxalsäure $CO_2H.CO_2H$) (Natriumamalgam oder Zink und Salzsäure oder Schwefelsäure):

$$CH_3.CO.CO_2H + 2H = CH_3.CH(OH).CO_2H$$
$$COOH.COOH + 4H = COOH.CH_2OH + H_2O.$$

Besonders häufig ist diese Reaction zur Bereitung von β-, γ- und δ-Oxysäuren aus β-, γ-, δ-Ketoncarbonsäureestern angewendet worden.

Aus Fettsäuren. 3. Durch Oxydation solcher Fettsäuren mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oder mit Salpetersäure, die eine tertiäre CH-Gruppe, also ein sog. tertiäres Wasserstoffatom (R. Meyer, B. **11**, 1283, 1787; **12**, 2238; vgl. A. **208**, 60; **220**, 56: B. **14**, 1782; **16**, 2318) enthalten.

4. Aus ungesättigten Fettsäuren (S. 321) durch Erhitzen mit wässeriger Kali- oder Natronlauge auf 100° (A. **283**, 50).

5. Umwandlung der Monohalogenfettsäuren, der Halogenwasserstoffsäureester der Oxyfettsäuren, durch Einwirkung von Silberoxyd oder durch Kochen mit wässerigen Alkalien oder mit Wasser allein — ähnlich wie die Umwandlung von Alkylhaloïden in Alkohole (S. 125):

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + HCl.$$

Die α-Derivate bilden α-Oxysäuren, die β-Derivate werden zuweilen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff in ungesättigte Säuren übergeführt (S. 319), während die γ-Derivate γ-Oxysäuren bilden, die sehr leicht in Lactone übergehen. Durch Alkalicarbonate entstehen aus den γ-Halogensäuren direct Lactone (S. 399).

6. Analog der Umwandlung der Amine in Alkohole durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidosäuren:

$$\underset{\text{Amidoessigsäure}}{CH_2(NH_2).CO_2H} + NO_2H = \underset{\text{Oxyessigsäure.}}{CH_2(OH).CO_2H} + N_2 + H_2O$$

7. Aus den Diazofettsäuren (S. 428) können die Oxysäuren durch Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren erhalten werden.

8. Aus α-Ketonalkoholen: Butyroïn und Isovaleroïn (S. 367) durch Behandlung mit Alkalien und Luft.

Kernsynthetische Bildungsweisen. 9. Einwirkung von Cyanwasserstoffsäure und Salzsäure auf Aldehyde und Ketone. Es entstehen hierbei zunächst Oxycyanide, die Nitrile der Oxysäuren (S. 406), deren Cyangruppe dann durch die Salzsäure in die Carboxylgruppe verwandelt wird:

1. Phase: $CH_3.CHO + CNH = CH_3.CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix}$

2. Phase: $CH_3.CH\langle^{CN}_{OH} + 2H_2O = CH_3.CH\langle^{CO_2H}_{OH} + NH_3$

α-Oxypropionsäure.

Man behandelt entweder die Aldehyde oder Ketone mit freier Blausäure. oder man fügt zu der aetherischen Lösung des Ketons gepulvertes Cyankalium und allmählich conc. Salzsäure hinzu (B. **14**, 1965; **15**, 2318). Die Umwandlung der Cyanide in Säuren geschieht mittelst conc. Salzsäure, wobei in der Kälte zunächst Säureamide entstehen, welche weiter beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure in Säuren übergehen. Zuweilen findet die Umwandlung leichter beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure statt.

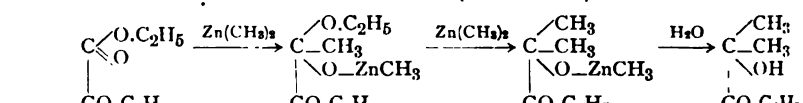
Aehnlich wie Acetaldehyd verhält sich auch Aethylenoxyd gegen CNH.

10. Aehnlich wie die Halogenalkyle mit Cyankalium Nitrile liefern. gehen die *Glycolchlorhydrine* (S. 347) durch Einwirkung von Cyankalium und Säuren in Oxysäuren über:

1. Phase $CH_2(OH).CH_2Cl + CNK = CH_2(OH).CH_2CN + KCl$
2. Phase $CH_2(OH).CH_2CN + 2H_2O = CH_2(OH).CH_2.CO_2H + NH_3$

β-Oxypropionsäure.

11. Eine sehr allgemein anwendbare Methode zur Synthese der α-Oxysäuren besteht in der Einwirkung von Zn und Alkyljodiden auf Oxalsäurediaethylester (Frankland und Duppa). Die Reaction entspricht der Bildung der tertiären Alkohole aus den Säurechloriden mittelst Zinkalkyl oder der secundären Alkohole aus Ameisensäureestern (S. 127) — es werden 1 und 2 Alkyle in eine Carboxylgruppe eingeführt (A. **185**, 184):



Oxalsäureester Dimethyloxalsäureester.

Auch bei dieser Reaction lassen sich, bei Anwendung von zwei Alkyljodiden, zwei verschiedene Alkyle einführen.

Die Benennung der so entstehenden Säuren wurde, ihrer Bildung entsprechend, von der Oxalsäure abgeleitet; richtiger ist es, sie als Derivate der Oxyessigsäure oder Glycolsäure $CH_2(OH).CO_2H$ aufzufassen, und z. B. die Dimethyloxalsäure als Dimethyloxyessigsäure zu bezeichnen.

12. Aus Aldehyden oder Ketonen und α-Halogenfettsäureestern werden durch Condensation mit Zink β-Oxysäuren erhalten, z. B. aus Propionaldehyd und α-Brompropionsäureester: α-Methyl-β-aethylhydracrylsäure $C_2H_5CH(OH)CH(CH_3)COOH$; aus Trioxymethylen, α-Bromisobuttersäureester und Zink entsteht αα-Dimethylhydracylsäure (C. 1901 I, 1196; II, 30; 1902 I, 856, vgl. auch S. 396).

13. Während Natrium bezw. Natriumaethylat die Essigester und Propionsäureester in β-Ketoncarbonsäureester umwandelt, entstehen durch Einwirkung von Natrium auf Buttersäure- und Isobuttersäureester die Aetherester von β-Oxysäuren, wie **Aethoxycaprylsäureester** $(CH_3)_2CH.CH(OC_2H_5).C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$ aus Isobuttersäureester (A. **249**, 54).

Abspaltungsreactionen. 14. In ähnlicher Weise wie die Fettsäuren aus den alkylirten Malonsäuren $CRR'(CO_2H)_2$ durch Abspaltung einer

Carboxylgruppe entstehen (S. 278), werden aus den alkylirten Oxymalonsäuren oder Tartronsäuren Oxyfettsäuren gebildet:

$$CR(OH)\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = CRH(OH).CO_2H + CO_2$$

Alkyl-tartronsäure Alkyl-oxyessigsäure.

Man gewinnt diese alkylirten Tartronsäuren synthetisch aus den Malonsäureestern, wie $CH_2\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$, indem man zunächst eine Alkylgruppe einführt (siehe Malonsäure), dann das zweite H-Atom der Gruppe CH_2 durch Chlor ersetzt, und schliesslich diese alkylirten Monochlormalonsäureester durch Barytwasser verseift (B. **14**, 619).

Isomerie. Die möglichen Isomeriefälle der Oxysäuren lassen sich am einfachsten so ableiten, dass man die Oxysäuren als Monohydroxylsubstitutionsproducte der Fettsäuren auffasst. Die Isomerien sind alsdann dieselben wie die der Monohalogenfettsäuren, die als die Halogenwasserstoffsäureester der ihnen entsprechenden Alkoholsäuren angesehen werden müssen.

Von der Essigsäure leitet sich nur eine Säure, die Oxyessigsäure oder Glycolsäure, ab:

CH_3COOH	$CH_2(OH).COOH$
Essigsäure	Glycolsäure (S. 388).

Von der Propionsäure leiten sich zwei Oxypropionsäuren ab:

CH_3CH_2COOH	$CH_3\overset{*}{C}H(OH).COOH$	$CH_2(OH).CH_2COOH$
Propionsäure	gew. Milchsäure (S. 389)	Hydracrylsäure (S. 396),

die man als α- und β-Oxypropionsäure von einander unterscheidet. Die α-Oxypropionsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, von ihr sind der Theorie nach eine inactive spaltbare und zwei optisch active Modificationen denkbar und thatsächlich bekannt.

Von der normalen Buttersäure leiten sich drei und von der Isobuttersäure zwei Monoxysäuren ab:

$CH_3CH_2CH_2CO_2H$	$CH_3CH_2CH(OH).CO_2H$	α-Oxybuttersäure (S. 391).
n-Buttersäure	$CH_3CH(OH).CH_2CO_2H$	β-Oxybuttersäure (S. 396).
	$CH_2OH.CH_2CH_2CO_2H$	γ-Oxybuttersäure (S. 401).
$CH_3>CH_3>CH.CO_2H$	$CH_3>CH_3>C(OH).CO_2H$ . .	α-Oxyisobuttersäure (S. 391).
Isobuttersäure	$CH_3>HOCH_2>CH.CO_2H$	β-Oxyisobuttersäure (unbekannt).

Von diesen Alkoholsäuren sind:

primäre Alkoholsäuren: Glycolsäure, Hydracrylsäure, γ-Oxybuttersäure, β-Oxyisobuttersäure,

secundäre Alkoholsäuren: α-Oxypropionsäure, α-Oxybuttersäure, β-Oxybuttersäure,

eine tertiäre Alkoholsäure: α-Oxyisobuttersäure.

Eigenschaften. Die Oxyfettsäuren sind, da sie noch ein Hydroxyl enthalten, in Wasser leichter, in Aether aber schwerer löslich als die entsprechenden Fettsäuren (S. 276). Ferner sind sie

weit weniger flüchtig und können meist nicht unzersetzt destillirt werden.

Verhalten. 1. Die Alkoholsäuren verhalten sich wie Monocarbonsäuren; sie bilden wie diese durch Veränderung der Carboxylgruppe normale Salze, Ester, Amide, Nitrile:

$COOK$	$COOC_2H_5$	$CONH_2$	CN
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH.

2. Die andere Hydroxylgruppe verhält sich ganz wie die der Alkohole. Ihr Wasserstoff kann ebenfalls durch Alkalimetalle ersetzt werden, ferner durch Säureradicale, z. B. durch die Nitrogruppe bei der Einwirkung eines Gemenges von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, oder durch einen Carbonsäurerest bei der Einwirkung von Säurechloriden und Säureanhydriden, z. B. durch den Acetylrest mit Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid:

$CH_3.CHONO_2$	$CH_3.CHOCO.CH_3$
$COOH$	$COOH$
Salpetermilchsäure	Acetylmilchsäure;

beide Reactionen sind für Alkoholhydroxylgruppen charakteristisch (vgl. S. 349).

3. Auch können natürlich beide Hydroxylgruppen gleichzeitig verändert werden, wie es z. B. der Fall ist bei der Einwirkung von PCl_5 auf α-Oxysäuren: beide Hydroxyle werden durch Chlor ersetzt:

$$\begin{matrix} COOH \\ CH_2OH \\ \text{Glycolsäure} \end{matrix} + \begin{matrix} PCl_5 \\ PCl_5 \end{matrix} = \begin{matrix} COCl \\ CH_2Cl \\ \text{Chloracetylchlorid} \\ \text{(Glycolylchlorid)} \end{matrix} + 2POCl_3 + 2HCl$$

Die den Oxysäuren entsprechenden Säurechloride kennt man nicht; man erhält die Chloride der entsprechenden monogechlorten Fettsäuren, in denen das mit der CO-Gruppe verbundene Chlor leicht mit Wasser und Alkoholen unter Bildung von freien Säuren beziehungsweise deren Estern reagirt: Chloracetylchlorid liefert Chloressigsäure und Chloressigester. Das andere Chloratom ist dagegen fester gebunden, ähnlich wie im Aethylchlorid.

Ausser dem Glycolsäureaethylester kennt man die Aethylglycolsäure und den Aethylglycolsäureaethylester:

$COOC_2H_5$	$COOH$	$COOC_2H_5$
CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$	$CH_2OC_2H_5$
Glycolsäureaethylester	Aethylglycolsäure	Aethylglycolsäureaethylester.

Durch Einwirkung von Alkalien wird aus den Aethylglycolsäureestern nur das mit CO_2 verbundene Aethyl abgespalten unter Bildung von Aethylglycolsäure.

4. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden die Oxysäuren zu den entsprechenden Fettsäuren (S. 277) reducirt.

5. Während sich bei den vorstehenden Umwandlungen alle Oxysäuren gleichartig verhalten, zeigen die primären, secundären und tertiären Alkoholsäuren wichtige Unterschiede bei der Oxydation:

a) primäre Alkoholsäuren gehen bei der Oxydation in Aldehydsäuren und Dicarbonsäuren über:

$$\underset{\text{Glycolsäure}}{CO_2H\cdot CH_2OH} \longrightarrow \underset{\text{Glyoxalsäure}}{CO_2H\cdot CHO} \longrightarrow \underset{\text{Oxalsäure.}}{COOH\cdot COOH}$$

b) Secundäre Oxysäuren liefern Ketonsäuren: die α-Ketonsäuren zerfallen leicht in Aldehyde und CO_2, die β-Ketonsäuren in Ketone und CO_2:

$$CO_2H\cdot CH_3CHOH \longrightarrow CO_2H\cdot CH_3CO \longrightarrow CO_2 + CH_3CHO.$$

c) Tertiäre α-Oxysäuren liefern Ketone:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C(OH).CO_2H + O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CO + CO_2 + H_2O.$$

6. Eine ähnliche Spaltung erleiden die α-Oxysäuren auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (oder bei Einwirkung von conc. Schwefelsäure), indem die Carboxylgruppe als Ameisensäure abgetrennt wird (bei Anwendung von conc. Schwefelsäure zerfällt letztere in CO und H_2O):

$$(CH_3)_2C(OH).CO_2H = (CH_3)_2CO + HCO_2H$$
$$CH_3.CH(OH).CO_2H = CH_3.CHO + HCO_2H.$$

Zugleich erleiden die α-Oxysäuren, obgleich in weit geringerem Maasse, eine andere Umwandlung, indem sie Wasser ausscheiden und in ungesättigte Säuren übergehen. Sehr leicht findet diese Umwandlung bei Einwirkung von PCl_3 auf die Ester der α-Oxysäuren statt (S. 319).

7. Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der α-, β-, γ-, δ-Oxysäuren bezüglich der Abspaltung von Wasser zwischen Carboxyl- und alkoholischer Hydroxylgruppe.

a) Die *α-Oxysäuren* verlieren beim Erhitzen Wasser und liefern cyclische Doppelester, die sog. Lactide, indem sich zwei Molecüle der α-Oxysäure an der Esterbildung betheiligen:

$$\underset{\alpha\text{-Oxypropionsäure oder Milchsäure}}{2\,CH_3.CHOH\cdot COOH} = \underset{\text{Lactid.}}{CH_3CH(-O-CO)_2} + 2H_2O$$

b) Die β-*Oxysäuren* spalten beim Erhitzen für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure Wasser ab und bilden ungesättigte Säuren (S. 319; C. 1897 I, 363):

$$\underset{\beta\text{-Oxypropionsre. od. Hydracrylsre.}}{CH_2OH.CH_2.COOH} = \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{:}CH.COOH} + H_2O$$

c) Die γ- und δ-*Oxysäuren* spalten bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung Wasser ab und gehen mehr oder weniger vollständig in einfache cyclische Ester, die sog. γ- und δ-Lactone über.

Ganz ähnliche Unterschiede wie die α-, β-, γ-, δ-Oxysäuren, zeigen die ihnen entsprechenden α-, β-, γ-, δ-Amidocarbonsäuren.

Bau normaler Kohlenstoffketten und die Lactonbildung.

Die eigenthümlichen Unterschiede im Verhalten der α-, β-, γ- und δ-Oxysäuren bei der Abspaltung von Wasser haben zur Entwicklung einer Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten beigetragen (B. **15**, 630). Die Annahme, dass auch die nicht durch Bindungsstriche in unseren Formeln miteinander verbundenen Atome eines Molecüls Affinitätswirkungen aufeinander ausüben, führt dazu, bei einer Aneinanderlagerung von mehr als zwei C-Atomen anzunehmen, dass die C-Atome nicht auf einer geraden Linie, sondern auf einer gekrümmten Linie, einer Curve angeordnet sind. Dann ist es verständlich, dass cyclische einfache Esterbildung nicht zwischen dem ersten und zweiten, selten zwischen dem ersten und dritten und leicht zwischen dem ersten und vierten oder ersten und fünften Kohlenstoffatom eintritt, die sich soweit einander genähert haben, dass ein Sauerstoffatom die Bildung eines geschlossenen Ringes herbeizuführen vermag (vgl. übrigens Aethylenoxyd S. 344 und Trimethylenoxyd S. 345, sowie die Spannungstheorie von Baeyer in der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen: Bd. II).

A. Gesättigte Oxymonocarbonsäuren, Oxyparaffinmonocarbonsäuren.

α-Oxysäuren.

1. **Glycolsäure**, *Oxyessigsäure [Aethanolsäure]* $CH_2OH.COOH$, F. 80°, findet sich in den unreifen Weintrauben und in den grünen Blättern des wilden Weines, *Ampelopsis hederacea*.

Geschichte. Die Glycolsäure wurde 1848 von Strecker zuerst aus *Amidoessigsäure* oder *Glycocoll* — daher der Name — nach Bildungsweise 6 (S. 383) erhalten. Debus fand 1856 die Glycolsäure unter den Oxydationsproducten des *Aethylalkohols* mit Salpetersäure neben Glyoxal und Glyoxylsäure. Würtz beobachtete 1857 ihre Entstehung aus *Aethylenglycol* durch Oxydation, und Kekulé lehrte sie 1858 durch Kochen einer Lösung von *Kaliumchloracetat* darstellen (A. **105**, 286; vgl. B. **16**, 2414; A. **200**, 75; B. **26**, R. 606).

Ferner bildet sie sich aus *Glyoxal* mit Kalilauge (S. 371); aus *Oxalsäure* durch Reduction (s. Bildungsweise 2, S. 383), aus *Diazoessigester* nach Bildungsweise 7. Ihr Nitril entsteht aus *Formaldehyd* mit Blausäure nach Bildungsweise 9, es wird durch Salzsäure in Glycolsäure umgewandelt; beim Erwärmen von Formaldehyd mit CNK entsteht sogleich Glycolsäure neben Hexamethylentetramin (C. 1900 I, 402). Glycolsäure tritt auch bei der Oxydation von *Glycerin* und von *Glucosen* mit Silberoxyd auf.

Die Glycolsäure krystallisirt aus Aceton, sie ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen entsteht Diglycolid und Polyglycolid (S. 394). Durch Salpetersäure wird sie zu Oxalsäure oxydirt.

Calciumsalz $(CH_2OH.CO_2)_2Ca + 3H_2O$. **Aethylester** $CH_2OHCO_2C_2H_5$, Kp. 160^0.

Als Chlorid der Orthoglycolsäure kann man den Trichloraethylalkohol (S. 140), als Halogenwasserstoffsäureester der gewöhnlichen Glycolsäure die Monohalogenessigsäuren (S. 315) auffassen.

2. **Gährungsmilchsäure**, *α-Oxypropionsäure*, *Aethylidenmilchsäure*, [d+l] *Milchsäure*, *[β-Propanolsäure]* $CH_3CH(OH)CO_2H$, F. 18^0, $Kp._{12}$ 120^0 (B **28**, 2597), ist isomer mit der β-Oxypropionsäure, Hydracrylsäure oder [β-Propanolsäure] $CH_2(OH).CH_2CO_2H$, die später als erste β-Oxysäure abgehandelt wird. Die Milchsäure entsteht durch eine besondere Gährung: die Milchsäuregährung von Milchzucker, Rohrzucker, Gummi und Stärke. Sie findet sich in der sauren Milch, im Sauerkraut, in sauren Gurken, ferner im Magensaft.

Bildungsweisen: Künstlich erhält man die Gährungsmilchsäure nach den allgemeinen Bildungsweisen: 1. aus *α-Propylenglycol*; 2. aus *Brenztraubensäure*; 5. aus *α-Chlor-* und *α-Brompropionsäure*; 6. aus *α-Amidopropionsäure* oder *Alanin*; 9. aus *Aethylaldehyd* und Blausäure; 13. durch Erhitzen von *Isoäpfelsäure* $CH_3C(OH)(COOH)_2$ (B. **26**, R. 7).

Ferner entsteht sie beim Erhitzen von Traubenzucker und Rohrzucker mit Wasser und 2—3 Th. Barythydrat auf 160^0, aus Pentosen, wie Arabinose und Xylose, beim Erwärmen mit Kalilauge (B. **35**, 669); α-Dichloraceton $CH_3.CO.CHCl_2$ liefert Milchsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 200^0.

Milchsäuregährung. Diese Gährung wird durch ein besonders geformtes Ferment, den Milchsäurebacillus, Bacillus acidi lactici, der sich in faulendem Käse findet, in zuckerhaltigen Lösungen veranlasst und geht bei Temperaturen zwischen 45—55^0 (C. 1897 II, 338) am raschesten vor sich. Wesentlich ist dabei, dass der Milchsäurebacillus gegen freie Säure sehr empfindlich ist. Die Milchsäuregährung kommt zum Stillstand, sobald genügend Milchsäure vorhanden ist, sie geht aber weiter, wenn die Säure neutralisirt wird. Man setzt daher gleich anfangs Zinkcarbonat oder Calciumcarbonat (C. 1897 II, 20, 937) zu und erhält alsdann die Gährungsmilchsäure in Form ihres Calcium- oder Zinksalzes. Dauert die Gährung sehr lange, so geht die Milchsäuregährung in Buttersäuregährung über, der unlösliche milchsaure Kalk verschwindet, und die Lösung enthält schliesslich Calciumbutyrat, vgl. n-Buttersäure S. 285.

Geschichte. Die Milchsäure wurde 1780 von Scheele in der sauren Milch entdeckt. Liebig zeigte 1847, dass die von Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit aufgefundene Milchsäure, die Fleischmilchsäure, von der Gährungsmilchsäure verschieden sei. Würtz lehrte 1858 die Bildungsweise der Gährungsmilchsäure aus α-Propylenglycol und Luft bei Gegenwart von Platinschwarz kennen und sah in ihr eine zweibasische Säure. Kolbe zeigte 1859, dass das Einwirkungsproduct von PCl_5 auf Calciumlactat das sog.

Lactylchlorid identisch mit Chlorpropionylchlorid ist, also die Milchsäure als einbasische Säure, als Oxypropionsäure, aufzufassen ist. Würtz nannte später 1860 die Milchsäure eine zweiatomige, einbasische Säure, um damit auszudrücken, dass das eine der beiden typischen Wasserstoffatome basischer ist als das andere. »Viel bezeichnender ist es aber, wenn Kekulé von der Milchsäure sagt, sie sei gleichzeitig Säure und Alkohol« (B. **20**, R. 948). Synthetisch wurde die Gährungsmilchsäure zuerst von Strecker aus synthetischer Amidopropionsäure oder Alanin bereitet, das Strecker durch Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak dargestellt hatte.

Die Gährungsmilchsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Syrup. Sie ist optisch inactiv (siehe weiter unten).

Ueber Schwefelsäure im Exsiccator spaltet sie sich theilweise in Wasser und ihr Anhydrid. Beim Destilliren zerfällt sie in *Lactid* (S. 394), Kohlenoxyd und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° zersetzt sie sich in Aldehyd und Ameisensäure. Bei gemässigter Oxydation mit MnO_4K geht sie in Brenztraubensäure über, durch Chromsäure wird sie zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Bromwasserstoffsäure wandelt sie beim Erhitzen in α-Brompropionsäure um. Durch HJ-Säure wird sie zu Propionsäure reducirt, durch PCl_5 in Chlorpropionylchlorid umgewandelt (S. 386).

Milchsaure Salze oder Lactate. **Natriumlactat** $CH_3CH(OH).CO_2Na$, amorphe Masse, die mit Natrium erhitzt in **Dinatriumlactat** $CH_3CH(ONa)CO_2Na$ übergeht. **Calciumsalz** $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$ in 10 Th. kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. **Zinksalz** $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$ in 58 Th. kaltem und 6 Th. heissem Wasser löslich. **Eisenoxydulsalz** $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$.

Als Chlorid der Orthomilchsäure kann man den Trichlorisopropylalkohol (S. 141) und als Halogenwasserstoffsäureester der gewöhnlichen Milchsäure die α-Halogenpropionsäuren (S. 317) auffassen.

Die optisch activen Milchsäuren.

Die optisch inactive Gährungsmilchsäure enthält das mit einem Sternchen in der nachfolgenden Formel $CH_3\overset{*}{C}H.OH.CO_2H$ gekennzeichnete asymmetrische Kohlenstoffatom (S. 36) und lässt sich mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten: die Rechtsmilchsäure und die Linksmilchsäure von gleichem, aber entgegengesetztem Drehungsvermögen zerlegen, indem zuerst das Strychninsalz der linksdrehenden Säure krystallisirt (B. **25**, R. 794). *Wir bezeichnen daher in der Folge diejenigen optisch inactiven Substanzen, die sich in zwei optisch active Isomere spalten oder aus denselben zusammensetzen lassen, als [d+l] Modificationen.* Beim Vermischen der Lösungen von gleichen Mengen links- und rechtsmilchsaurem Zink entsteht und krystallisirt das schwerer lösliche gährungsmilchsaure Zink. Die rechtsdrehende Modification

bleibt übrig, wenn man in der Lösung von inactivem Ammoniumlactat *Penicillium glaucum* wachsen lässt (B. **16**, 2720). Die linksdrehende Modification entsteht bei der Spaltung einer Rohrzuckerlösung durch den *Bacillus acidi laevolactici* (B. **24**, R. 150).

Fleischmilchsäure, *Rechtsmilchsäure*, *Paramilchsäure*, welche Berzelius 1808 in der Muskelflüssigkeit entdeckte, und deren Verschiedenheit von Gährungsmilchsäure, wie oben mitgetheilt, 1847 Liebig nachwies, findet sich in verschiedenen thierischen Organen. Man gewinnt sie am bequemsten aus dem Liebig'schen *Fleischextract*.

Rechtsmilchsäure entsteht auch als Nebenprodukt bei der Buttersäuregährung (S. 285) durch den sog. *Granulobacillus* und andere Buttersäuregährungserreger (C. 1900 I, 777).

Rechts- und linksmilchsaures Zink krystallisiren mit zwei Mol. Krystallwasser $(C_3H_5O_3)_2Zn + 2H_2O$. Andere Salze s. B. **29**, R. 899.

Homologe α-Oxysäuren. Die homologen α-Oxysäuren sind der Natur der Sache nach entweder secundäre oder tertiäre Alkoholsäuren; die Glycolsäure ist die einzige primäre α-Alkoholsäure. a) Die secundären Alkoholsäuren sind meist 1. aus den entsprechenden α-halogensubstituirten Fettsäuren (Bildungsweise 5); 2. *kernsynthetisch* aus Aldehyden mit Blausäure und Verseifen der Nitrile der Oxysäuren mit Salzsäure dargestellt worden (Bildungsweise 9). b) Die tertiären Oxysäuren entstehen:

1. Durch Oxydation von Dialkylessigsäure (s. allgem. Bildungsweise 3).
2. Aus α-Ketonalkoholen durch Behandeln mit Alkalien und Luft (Bildungsweise 8, S. 383).
3. Aus Ketonen mit Blausäure und Salzsäure (s. allg. Bildungsweise 9).
4. Durch Einwirkung von Zink und Jodalkylen auf Oxalester (Bildungsweise 11, S. 384).

Oxybuttersäuren sind fünf Isomere möglich (S. 385), vier bekannt, darunter zwei α-Oxysäuren: 1. **α-Oxybuttersäure** $CH_3CH_2CH(OH)CO_2H$, F. 43°, ist mittelst Brucin in ihre optisch activen Componenten zerlegt worden (B. **28**, R. 278, 325, 725). 2. **α-Oxyisobuttersäure**, *Butyllactinsäure*, *Acetonsäure*, *Dimethyloxalsäure*, [*2-Methyl-2-propanolsäure*] $(CH_3)_2C(OH).COOH$, F. 79°, Kp. 212°, tritt bei *Acetonurie* im Harn auf (C. 1899 II, 63); sie entsteht aus Dimethylessigsäure, aus Aceton und aus Oxalester (siehe oben), daher die Namen Acetonsäure und Dimethyloxalsäure. Ferner aus β-Isoamylenglycol durch Oxydation mit Salpetersäure, aus α-Oxyisobutyraldehyd (S. 364) mit Natronlauge neben Isobutylenglycol, aus α-Brom- und α-Amidobuttersäure, und aus Acetonchloroform.

Acetonchloroform $(CH_3)_2C(OH)CCl_3$, F. 91°, Kp. 167°, welches durch Vereinigung von Aceton und Chloroform mittelst Aetzalkalien gewonnen wird, ist ein Abkömmling der α-Oxyisobuttersäure, das Chlorid der Ortho-α-oxyisobuttersäure (S. 258), das zu der α-Oxyisobuttersäure in demselben Verhältniss steht wie Chloroform zu Ameisensäure und durch wässerige Alkalien in die α-Oxyisobuttersäure umgewandelt wird (Willgerodt, B. **20**, 2445; **29**, R. 908; C. 1898 II, 277; 1902 I, 176). Wirkt anästhetisirend und antiseptisch.

α-Oxyvaleriansäuren: α-Oxy-n-valeriansäure $CH_3CH_2CH_2.CH(OH).CO_2H$, Kp. 29° (B. **18**, 79). **α-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2CHCH_2(OH).CO_2H$, F. 86° aus Dimethylbrenztraubensäure (S. 432) (A. **205**, 28; B. **28**, R. 296; C. 1902 I, 251). **Methylaethylglycolsäure** $(CH_3)(C_2H_5)C(OH).CO_2H$, F. 68° (A. **204**, 18).

α-Oxycapronsäuren: α-Oxynormalcapronsäure $CH_3[CH_2]_3CH(OH).COOH$, F. 61°, aus α-Brom- oder α-Amido-n-capronsäure. **α-Oxyisocapronsäure, Leucinsäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH)CO_2H$, F. 73°, aus Leucin (S. 415) mit salpetriger Säure (Strecker 1848). **α-Oxy-diaethylessigsäure,** *Diaethyloxalsäure* $(C_2H_5)_2C(OH).CO_2H$, F. 80° (A. **200**, 21). **α-Oxymethylisopropylessigsäure** $(CH_3)_2CH.C(CH_3)(OH)CO_2H$ F. 63° (C. 1898 I, 202). **α-Oxy-tertiärbutylessigsäure** $(CH_3)_3C.CH(OH).CO_2H$, F, 87°, aus Trimethylbrenztraubensäure (S. 432) durch Reduction.

Höhere α-Oxyfettsäuren: β-Diaethylidenmilchsäure $(C_2H_5)_2CH.C(OH).CO_2H$ F. 82°, aus dem Acetat des γ-Bromoxyacetyldiaethylessigesters durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure (B. **31**, 2955). **α-Oxy-n-caprylsäure** $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CO_2H$, F. 69,5°, aus Oenanthol. **Di-n-propylglycolsäure.** *α-Oxy-di-n-propylessigsäure* $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$, F. 72°, aus Butyroïn (S. 367) (B. **24**, 1273). **Diisopropyloxalsäure,** *α-Oxy-di-isopropylessigsäure* $(C_3H_7)_2C(OH).CO_2H$, F. 111° (B. **28**, 2463). **Diisobutylglycolsäure** $(C_4H_9)_2C(OH).CO_2H$, F. 114°. **Methylnonylglycolsäure** $(C_9H_{19})C(CH_3)(OH)COOH$, F. 46°, aus Methylnonylketon (C. 1902 I, 744).

Aus den entsprechenden α-Bromfettsäuren wurden bereitet: **α-Oxymyristinsäure** $C_{13}H_{26}.(OH)CO_2H$, F. 51° (B. **22**, 1747). **α-Oxypalmitinsäure** $C_{15}H_{30}(OH)CO_2H$, F. 82° (B. **24**, 939). **α-Oxystearinsäure** $C_{17}H_{34}(OH).CO_2H$, F. 85° (B. **24**, 2388).

Von den Abkömmlingen der α-Oxysäuren werden im Nachfolgenden fast ausschliesslich diejenigen der Glycolsäure und der Milchsäure berücksichtigt.

Alkylverbindungen der α-Oxysäuren.

Von einer α-Oxysäure leiten sich drei Arten von Alkylverbindungen ab: 1. Aether, 2. Ester, 3. Aetherester.

$COOH$	$COOH$	$COOC_2H_5$	$COOC_2H_5$
CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$	CH_2OH	$CH_2OC_2H_5$
Glycolsäure	Aethylglycolsäure	Glycolsäureaethylester	Aethylglycolsäureaethylester.

1. Die **Alkylaether** der α-Oxysäuren entstehen: 1. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf die Salze α-halogensubstituirter Fettsäuren, 2. durch Verseifen der Dialkylaetherester der α-Oxysäuren.

Methylaetherglycolsäure $CH_3OCH_2.COOH$, Kp. 198°. **Aethylglycolsäure,** Kp. 207° (J. pr. Ch.[2] **65**, 479). **α-Aethoxyl-propionsäure** $CH_3CH(OC_2H_5)CO_2H$, kocht bei 195—198° unter Zersetzung, wird durch Cinchonidin oder Morphin in ihre optisch activen Componenten zerlegt, die sich durch ihr grosses Drehungsvermögen auszeichnen (C. 1899 I, 184, 920).

2. **Alkylester** der α-Oxysäuren entstehen: 1. durch Erhitzen der freien Säuren mit absoluten Alkoholen; 2. durch Erhitzen der cyclischen Doppelester, der Lactide, mit Alkoholen.

Glycolsäure-methylester $CH_2(OH)COOCH_3$, Kp. 151°. **Glycolsäureaethylester,** Kp. 160°. **Milchsäuremethylester** $CH_3CH(OH)CO_2CH_3$, Kp. 145°. **Milchsäureaethylester,** Kp. 154,5°.

3. Die **Dialkyl-aetherester** der α-Oxysäuren entstehen: 1. durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf α-Halogenfettsäureester; 2. aus den Natriumverbindungen der Alkylester der α-Oxysäuren durch Einwirkung von Halogenalkylen.

Methylglycolsäuremethylester $CH_2(OCH_3)COOCH_3$. Kp. 127°. **Aethylester**, Kp. 131°. **Aethylglycolsäuremethylester** $CH_2(OC_2H_5)COOCH_3$, Kp. 148°. **Aethylglycolsäureaethylester**, Kp. 152° (B. **17**, 486). **Methylmilchsäuremethylester** $CH_3CH(OCH_3)COOCH_3$, Kp. 135—138°. **Aethylester**, Kp. 135°. **Aethylmilchsäureaethylester** $CH_3CH(OC_2H_5)COOC_2H_5$, Kp. 155° (A. **197**, 21).

Anhydridbildung der α-Oxysäuren.

Die Aether der Alkohole kann man als Anhydride derselben betrachten, denn sie verhalten sich zu den Alkoholen wie die Anhydride der Monocarbonsäuren zu den Monocarbonsäuren. Betheiligen sich an der Anhydridbildung ein Molecül eines Alkohols und ein Molecül einer Carbonsäure, so entsteht ein Ester. Da die α-Alkoholsäuren sowohl den Character einer Carbonsäure als eines Alkohols zeigen, so können diese verschiedenen Arten von Anhydridbildung bei einer α-Oxysäure vorkommen. Am besten ist die Glycolsäure in dieser Hinsicht untersucht.

1. $O<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$ Alkoholanhydrid der Glycolsäure: Diglycolsäure.
2. $\begin{matrix}HOCH_2CO\\HOCH_2CO\end{matrix}>O$ Glycolsäureanhydrid ist nicht bekannt.
3. $O<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>O$ Alkohol- und Säureanhydrid der Glycolsäure: Diglycolsäureanhydrid.
4. $\begin{matrix}HO.CH_2CO\\HO.COCH_2\end{matrix}>O$ offene Estersäure: Glycologlycolsäure.
5. $O<\begin{matrix}CH_2CO\\CO.CH_2\end{matrix}>O$ geschlossener, cyclischer Doppelester der Glycolsäure: Glycolid, einfachstes *Lactid*.

Diglycolsäure $O(CH_2COOH)_2$, F. 148°, Alkoholanhydrid der Glycolsäure, entsteht aus Monochloressigsäure beim Kochen mit Aetzkalk, Aetzbaryt, oder mit MgO und PbO (neben Glycolsäure); ferner durch Oxydation von Diaethylenglycol $O<\begin{matrix}CH_2.CH_2.OH\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$ (S. 340). Die Diglycolsäure krystallisirt mit H_2O in grossen rhombischen Krystallen.

Diglycolsäureanhydrid $O<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>O$, F. 97°, Kp. 240°, isomer mit Glycolid, leitet sich von der Glycolsäure durch gleichzeitige Alkoholanhydrid- und Säureanhydridbildung ab. Es wird durch Erhitzen der Diglycolsäure oder durch Kochen mit Acetylchlorid erhalten (A. **273**, 64).

Dilactylsäure $O(CH_3.CHCOOH)_2$, wenig untersucht.

Glycologlycolsäure $CH_2(OH).COOCH_2COOH$, gewöhnlich als Glycolsäureanhydrid bezeichnet und **Lactylomilchsäure** $CH_3.CH(OH).COO.CH(CH_3)COOH$, gewöhnlich Milchsäureanhydrid genannt, sind wenig untersucht; sie entstehen beim Erhitzen der freien α-Oxysäuren auf 100° und bilden eine Zwischenstufe bei der Lactidbildung (B. **23**, R. 325).

Lactide: Cyclische Doppelester der α-Oxysäuren.

Diglycolid $O<\begin{matrix}CH_2CO\\COCH_2\end{matrix}>O$, F. 86°, entsteht durch Destillation von Polyglycolid unter stark vermindertem Druck und geht beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck und beim Aufbewahren wieder in Polyglycolid über, von dem es sich durch seinen niedrigen Schmelzpunkt und seine leichte Löslichkeit in Chloroform unterscheidet. Es verbindet sich sehr leicht mit Wasser (A. **279**, 45).

Polyglycolid $(C_2H_2O_2)x$, F. 223°, entsteht beim Erhitzen von Glycolsäure und beim Erhitzen von trocknem Natriumchloracetat für sich auf 150°. Beim Erhitzen mit Alkoholen im geschlossenen Rohr geht es in Glycolsäureester über (A. **279**, 45).

Lactid $O<\begin{matrix}CH(CH_3)CO\\COCH(CH_3)\end{matrix}>O$, F. 125°, Kp. 255° (760 mm), 138° (12 mm (B. **28**, 2595), entsteht durch Erhitzen von Milchsäure am besten unter vermindertem Druck. Man kann es aus Chloroform umkrystallisiren (A. **167**, 318, B. **25**, 3511). Homologe Lactide s. B. **26**, 263; A. **279**, 100.

Cyclische Aetherester. Glycolsäuremethylenester $\begin{matrix}COO\\CH_2O\end{matrix}>CH_2$ aus Glycolsäure und Formaldehyd s. C. 1901 II, 1261. **Glycolsäureaethylenester** $\begin{matrix}COO.CH_2\\CH_2OCH_2\end{matrix}$, F. 31°, Kp. 214° (B. **27**, 2945).

Methylenlactat $\begin{matrix}COO\\CH_3CHO\end{matrix}>CH_2$, Kp. 153° (B. **28**, R. 180). **Milchsäureaethylidenester** $\begin{matrix}COO\\CH_3CHO\end{matrix}>CH.CH_3$, Kp. 151°, bildet sich beim Erhitzen von Milchsäure mit Aethylaldehyd auf 160°. Sein Hexachlorderivat ist das Chloralid (s. unten).

Säureester der α-Oxysäuren (S. 346, 386).

Salpetermilchsäure, *Nitromilchsäure* $CH_3.CHO(NO_2).COOH$, gelbliche Flüssigkeit, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Oxalsäure und Blausäure zerfällt (B. **12**, 1837).

Acetylglycolsäure $CH_2O(COCH_3).COOH$, aus Glycolsäure und Essigsäureanhydrid. **Aethylester** $CH_2O(COCH_3)COOC_2H_5$, Kp. 179°. **Acetylmilchsäure** $CH_3.CH(OCO.CH_3)COOH$, findet sich im *Fleischextract* (B. **22**, 2713). **Aethylester** $CH_3.CH(OCOCH_3).COOC_2H_5$, Kp. 177°.

Halogensubstituirte α-Oxysäuren.

β-Monohalogensubstituirte Aethylidenmilchsäuren. **β-Chlormilchsäure** $CH_2Cl.CH(OH)CO_2H$, F. 78°. **β-Brommilchsäure** $CH_2Br.CH(OH)CO_2H$, F. 89°. **β-Jodmilchsäure** $CH_2J.CH(OH)CO_2H$, F. 100°. Diese drei Säuren hat man durch Addition von Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff an *Epihydrin-* oder *Glycidsäure* $\overline{CH_2CH(O)}CO_2H$ erhalten. Die β-Chlormilchsäure entsteht auch durch Addition von CNH an Monochloraldehyd, durch Oxydation von *Epichlorhydrin* $\overline{CH_2CH(O)}CH_2Cl$ und α-*Chlorhydrin* $CH_2OH.CH(OH).CH_2Cl$ mit conc. Salpetersäure, sowie neben α-Chlorhydracrylsäure durch Addition von ClOH an *Acrylsäure*.

Durch Silberoxyd wird die β-Chlormilchsäure in Glycerinsäure, durch

HJ in β-Jodpropionsäure (S. 317), durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Glycidsäure umgewandelt, wie Glycolchlorhydrin in Aethylenoxyd (S. 344).

Höhere halogensubstituirte α-Oxysäuren sind durch schrittweise Behandlung halogensubstituirter Aldehyde wie *Dichloraldehyd, Chloral, Bromal, Trichlorbuttersäurealdehyd* (S. 226) mit Blausäure und Salzsäure erhalten worden, am besten ist die Trichlormilchsäure untersucht.

β-Dichlormilchsäure $CCl_2H.CH(OH).CO_2H$, F. 77°.

β-Trichlormilchsäure $CCl_3CH(OH)CO_2H$, F. 105—110°, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Sie wird durch Alkalien leicht in Chloral, Chloroform und Ameisensäure zerlegt. Durch Zink und Salzsäure wird sie zu Dichlor- und Monochlor-acrylsäure reducirt (S. 323).

Da die Trichlormilchsäure leicht Chloral bildet, so giebt sie bei verschiedenen Reactionen Derivate des Chlorals und Glyoxals; so entsteht mit Hydroxylamin Glyoxim (S. 380), mit Ammoniak Glycosin (S. 371 und B. **17**, 1997).

Trichlormilchsäureaethylester $CCl_3.CH(OH)CO_2C_2H_5$, F. 66°, Kp. 235°, entsteht aus Chloralcyanhydrin mit Alkohol und Schwefelsäure oder HCl B. **18**, 754).

Chloralid, *Trichlormilchsäure-trichloraethylidenaetherester*

$CCl_3.CH<\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix}>CHCCl_3$, F. 114°, Kp. 272°, ist zuerst durch Erhitzen von Chloral mit rauchender Schwefelsäure auf 105°, dann durch Erhitzen von Chloral mit Trichlormilchsäure auf 150° erhalten worden. Seine Constitution folgt aus der Spaltung beim Erhitzen mit Alkohol auf 140° in Trichlormilchsäureester und Chloralalkoholat (Wallach, A. **198**, 1).

Aehnlich wie mit Trichlormilchsäure verbindet sich Chloral auch mit Milchsäure und anderen Oxysäuren, wie Glycolsäure, Aepfelsäure, Salicylsäure u. a. m. zu ganz ähnlich constituirten Verbindungen, die man als Chloralide bezeichnet (A. **198**, 1).

Trichlormilchsäure-perchloraethylidenaetherester $CCl_3CH<\begin{matrix}CO_2\\O\end{matrix}>CCl.CCl_3$, Kp. 276°, aus Chloralid mit PCl_5 (A. **258**, 121).

Tribrommilchsäure $CBr_3CH(OH)CO_2H$, F. 141—143°, bildet mit Chloral und Bromal entsprechende Chloralide und Bromalide.

Trichlorvalerolactinsäure $CH_3.CCl_2CHClCH(OH)CO_2H$, F. 140°, A. **179**, 99).

β-Oxycarbonsäuren.

Die β-Oxycarbonsäuren spalten im Allgemeinen beim Erhitzen Wasser ab und gehen in ungesättigte *Olefincarbonsäuren* über:

$$\underset{\text{Aethylenmilchsäure oder Hydracrylsäure}}{CH_2OH.CH_2CO_2H} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{Acrylsäure.}}{CH_2{=}CHCO_2H}$$

Bei den höheren Homologen der Aethylenmilchsäure entstehen durch die Abspaltung von Wasser sowohl αβ- als βγ-Olefincarbonsäuren (B. **26**, 2079). Die aus den Dialkylacetessigestern durch Reduction, sowie aus Aldehyden, α-Bromdialkylessigestern und Zink entstehenden α-Dialkyl-β-oxybuttersäuren zersetzen

sich beim Erhitzen in anderer Weise: in *Aldehyd* und *Dialkylessigsäuren:*

$$CH_3CH(OH).C(C_2H_5)_2COOH = CH_3CHO + (C_2H_5)_2CHCO_2H$$

α-Diaethyl-β-oxybuttersäure — Diaethylessigsäure.

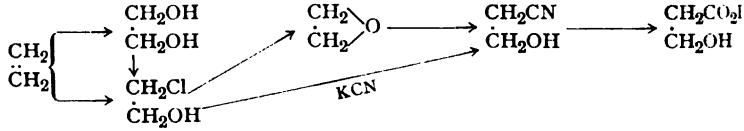
β-Oxysäuren entstehen nach Bildungsweise 1. (S. 382) durch Oxydation primär-secundärer und primär-tertiärer Glycole, nach Bildungsweise 2. (S. 383 durch Reduction von β-Ketoncarbonsäureestern (secundäre Oxysäuren) und nach Bildungsweise 3. durch Kochen von βγ- oder Δ_2-Olefincarbonsäuren mit Natronlauge. Ferner geben nach Bildungsweise 12. (S. 384) Zink und Monohalogenfettsäureester mit Aldehyden secundäre, mit Ketonen tertiäre β-Oxysäuren (B. **28**, 2338, 2842; C. 1897 I, 363). Bei dieser Reaction sind folgende Phasen zu unterscheiden:

I. $CH_2Cl.CO_2R' + Zn = CH_2(ZnCl)CO_2R'$

II. $CH_2(ZnCl).CO_2R' + (C_2H_5)_2CO = (C_2H_5)_2C\begin{matrix}CH_2.CO_2R' \\ O\_Zn\_Cl\end{matrix}$

III. $(C_2H_5)_2C\begin{matrix}CH_2CO_2R' \\ OZnCl\end{matrix} + H_2O = (C_2H_5)_2C\begin{matrix}CH_2CO_2R' \\ OH\end{matrix} + Zn\begin{matrix}OH \\ Cl\end{matrix}.$

Aethylenmilchsäure, *Hydracrylsäure* [3-Propanolsäure] $HO.CH_2CH_2.CO_2H$ ist isomer mit der *Aethylidenmilchsäure* oder *Gährungsmilchsäure* und entsteht 1. durch Oxydation von Trimethylenglycol, 2. aus β-Jodpropionsäure oder β-Chlorpropionsäure mit feuchtem Silberoxyd, 3. aus Acrylsäure durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100°. 4. Aus Aethylencyanhydrin durch Verseifen mit Salzsäure, eine Reaction, welche die Synthese der Aethylenmilchsäure aus Aethylen vollendet:



Die freie Säure bildet einen nicht krystallisirbaren dicken Syrup. Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Schwefelsäure (mit 1 Th. Wasser verdünnt) verliert sie Wasser und bildet Acrylsäure, daher der Name Hydracrylsäure (s. o.). Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird sie wieder in β-Jodpropionsäure übergeführt. Mit Chromsäuremischung oder Salpetersäure oxydirt, bildet sie Oxalsäure und CO_2.

Salze. Das Natriumsalz $CH_2(OH)CH_2.CO_2Na$, F. 142°, und das Calciumsalz $(C_3H_5O_3)_2Ca + 2H_2O$, wasserfrei bei 140—150° schmelzend, gehen beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in die entsprechenden acrylsauren Salze über. Zinksalz $(C_3H_5O_3)_2Zn + 4H_2O$ ist in Wasser und in Alkohol löslich, während die Zinksalze der isomeren Milchsäuren durch Alkohol gefällt werden. **β-Amyloxypropionsäure** $C_5H_{11}OCH_2CH_2COOH$, Kp.$_{20}$ 140°, s. C. 1901 I, 613.

β-Oxybuttersäure [3-*Butanolsäure*] $CH_3CH(OH)CH_2CO_2H$ bildet einen dicken Syrup und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie entsteht 1. durch Oxy-

dation von *Aldol* (S. 365), 2. durch Reduction von *Acetessigester* (S. 439) mit Natriumamalgam, 3. aus α-Propylenchlorhydrin $CH_3CH(OH).CH_2Cl$ mit CNK und Verseifen des Cyanides. Beim Erhitzen zersetzt sich die β-Oxybuttersäure in Wasser und Crotonsäure $CH_3.CH{:}CH.CO_2H$. Andrerseits vereinigt sich Crotonsäureester mit Alkohol bei Gegenwart von C_2H_5ONa zu β-Aethoxybuttersäureester $C_2H_5O.CH(CH_3).CH_2CO_2R$ (B. **33**, 3329). Mittelst des Chininsalzes ist eine linksdrehende Componente $[\alpha]_D = -24{,}9^0$ aus der racemischen β-Oxybuttersäure gewonnen worden (C. 1902 I, 110); eine optisch active β-Oxybuttersäure ist ferner aus diabetischem Harn erhalten worden (B. **18**, R. 451).

β-Oxyisobuttersäure $HOCH_2C(CH_3)H.COOH$ ist noch nicht bekannt.

β-Oxy-n-valeriansäure $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CO_2H$ (A. **288**, 74, 94). **α-Methyl-β-oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(CH_3)CO_2H$ (A. **250**, 244). **β-Oxyisovaleriansäure** $(CH_3)_2C(OH)CH_2CO_2H$, durch Oxydation von Isobutylameisensäure mit MnO_4K (A. **200**, 273). **α-Dimethylhydracrylsäure**, *Oxypivalinsäure* $HO.CH_2C(CH_3)_2CO_2H$, Aethylester, Kp.$_{16}$ 86°, aus Trioxymethylen, Bromisobuttersäureester und Zink s. C. 1902 I, 856.

β-Oxy-n-capronsäure $CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_2CO_2H$, beim Kochen von Hydrosorbinsäure mit Natronlauge (A. **288**, 124). **α-Aethyl-β-oxybuttersäure** $CH_3.CH(OH).CH(C_2H_5)CO_2H$ (A. **188**, 240). **α-Methyl-β-oxyvaleriansäure** $CH_3CH_2CH(OH).CH(CH_3)CO_2H$ (B. **20**, 1321. **β-Oxyisocapronsäure** $(CH_3)_2CH.CH(OH)CH_2CO_2H$ (B. **29**, R. 667). **ββ-Methylaethylhydracrylsäure** aus Methylaethylallylcarbinol durch Oxydation s. C. 1900 I, 1069. **α-Methyl-β-aethylhydracrylsäure** s. Bildungsweise 12 S. 384.

β-Oxyisoheptylsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CH(OH)CH_2CO_2H$, F. 64° (A. **288**, 143). **β-Methylpropylaethylen-milchsäure** $(CH_3)(C_3H_7)C(OH)CH_2CO_2H$, durch Oxydation von *Methylallylpropylcarbinol* (J. pr. Ch. [2] **23**, 267). **β-Diethylaethylenmilchsäure** $(C_2H_5)_2C(OH).CH_2CO_2H$, durch Oxydation von Diaethylallylcarbinol (J. pr. Ch. [2] **23**, 201) (S. 148). **α-Methylaethyl-β-oxybuttersäure** $CH_3CH(OH).C(CH_3)(C_2H_5)CO_2H$ (A. **188**, 266). **Tetramethylaethylenmilchsäure** $(CH_3)_2C(OH)C(CH_3)_2CO_2H$, F. 152° (B. **28**, 2839), gibt beim Erhitzen CO_2 und Dimethylisopropylcarbinol. **α-Dimethyl-β-aethylhydracrylsäure** $C_2H_5CH(OH)C(CH_3)_2COOH$, F. 103° (C. 1901 I, 1196). **β-Oxyisoctylsäure** $(CH_3)_2CH.CH_2CH_2CH(OH)CH_2CO_2H$, F. 36° (A. **288**, 287).

α-Methylpropyl-β-oxybuttersäure $CH_3CH(OH)C(CH_3)(C_3H_7)CO_2H$ (A. **226**, 288). **α-Diaethyl-β-oxybuttersäure** $CH_3CH(OH)C(C_2H_5)_2.CO_2H$ (A. **201**, 65; **266**, 98). **α-Dimethyl-β-isopropylaethylenmilchsäure** $(CH_3)_2CH.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$, F. 92° (B. **28**, 2843), wird auch durch Oxydation des entsprechenden Glycols (S. 336) oder Aldols (S. 365) gewonnen (C. 1902 I, 461).

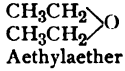
Die γ- und δ-Oxysäuren und ihre cyclischen Ester, die γ- und δ-Lactone.

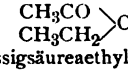
Die γ- und δ-Oxysäuren sind vor den α- und β-Oxysäuren[1]) dadurch ausgezeichnet, dass sie, wie oben S. 388 bereits erwähnt, einfache cyclische Ester zu bilden vermögen, indem die Carboxylgruppe mit der alkoholischen Hydroxylgruppe in Wechselwirkung tritt, eine Reaction, die bei der Bildung der gewöhnlichen Fettsäure-

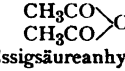
[1]) Das Lacton einer β-Oxysäure ist das as-Dimethyläpfelsäurelacton (s. d.).

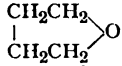
ester durch Mineralsäuren befördert wird. Die cyclischen Ester der γ- und δ-Oxysäuren nennt man

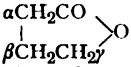
γ-**Lactone** und δ-**Lactone.** In den ersteren ist eine Kette von vier, in den letzteren von fünf C-Atomen durch Sauerstoff geschlossen. Sie stehen zu den Oxyden der γ- und δ-Glycole und zu den *Anhydriden* der γ- und δ-*Dicarbonsäuren* in demselben Verhältniss, wie die offenen (acyclischen) Carbonsäureester zu den Aethern der Alkohole und den Fettsäureanhydriden. Denkt man sich z. B. aus jeder Methylgruppe in den Formeln von Aethylaether, Essigsäureaethylester und Essigsäureanhydrid ein Wasserstoffatom weggenommen und die Methylenreste miteinander verbunden, so erhält man die Formeln von Tetramethylenoxyd, γ-Butyrolacton und Bernsteinsäureanhydrid. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht diese systematischen Beziehungen:

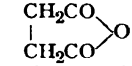

Aethylaether


Essigsäureaethylester


Essigsäureanhydrid


Tetramethylenoxyd


γ-Butyrolacton


Bernsteinsäureanhydrid

Je nach der Constitution der γ-Oxysäuren findet die Lactonbildung mehr oder weniger leicht statt. Ganz dieselben Ursachen, welche die Anhydridbildung bei den gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren (s. d.) beeinflussen, machen sich bei den γ-Oxysäuren geltend. Es zeigte sich, „dass zunehmende Grösse oder Anzahl der Kohlenwasserstoffreste in der durch Sauerstoff sich schliessenden Kohlenstoffverkettung die intramoleculare Wasserabspaltung bei den γ-Oxysäuren begünstigt" (B. **24**, 1237). Scheidet man aus ihren Salzen die γ-Oxysäuren mittelst Mineralsäuren ab, so zerfallen sie meist sogleich, namentlich beim Erwärmen, in Wasser und Lactone. Durch Alkalicarbonate werden die Lactone erst beim Kochen in Salze der Oxysäuren übergeführt; leichter geschieht das durch Aetzalkalien.

Die γ-Lactone zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus: durch Wasser werden sie nur bei längerem Kochen theilweise in die Oxysäuren übergeführt, während die δ-Lactone schon bei gew. Temperatur allmählich Wasser aufnehmen und daher bald sauer reagiren (B. **16**, 373).

Geschichte. Das erste aliphatische Lacton wurde **1873** von Saytzeff in dem Butyrolacton erhalten, der dasselbe jedoch für den Dialdehyd der Bernsteinsäure hielt. Erlenmeyer sen. sprach **1880** die Ansicht aus,

dass Lactone »überhaupt erst dann existenzfähig sind, wenn sie mindestens die Gruppe $\overline{C\_C\_C\_COO}$ enthalten, welche bekanntlich auch in den Anhydriden der Bernsteinsäure« vorhanden ist (B. **18**, 305; vgl. indessen das as-Dimethyläpfelsäurelacton). J. Bredt bewies kurz darauf, dass das Isocaprolacton aus Brenzterebinsäure thatsächlich ein γ-Lacton ist (B. **18**, 748). Fittig stellte in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen die genetischen Beziehungen der Lactone zu den Oxysäuren und ungesättigten Säuren fest und lehrte neue Bildungsweisen dieser Körperklassen kennen. Eine wichtige Rolle spielen ferner, wie E. Fischer zeigte, die Polyoxylactone bei dem synthetischen Aufbau der Zuckerarten.

Die allgemeinen Bildungsweisen der Oxycarbonsäuren und ihrer cyclischen Ester, der γ-Lactone, sind folgende:

1. Durch Reduction der γ-*Ketoncarbonsäuren* mit Natriumamalgam:

$$\underset{\text{Laevulinsäure}}{CH_3CO.CH_2CH_2CO_2H} + 2H = \underset{\text{γ-Oxyvaleriansäure.}}{CH_3CH(OH).CH_2CH_2CO_2H}$$

2. Aus γ-*Halogenfettsäuren*: a) durch Destillation, hierbei entstehen unmittelbar Lactone:

$$ClCH_2CH_2.CH_2CO_2H \longrightarrow \overline{CH_2CH_2CH_2COO} + HCl;$$

b) durch Kochen mit Wasser, oder durch Alkalien oder Alkalicarbonate; in letzterem Falle entstehen in der Kälte unmittelbar γ-Lactone.

3. Aus *Olefincarbonsäuren*, in denen die doppelte Bindung die βγ- oder γδ-Stellung einnimmt, also aus Δβγ- oder Δγδ-Olefincarbonsäuren a) durch Destillation, b) beim Erwärmen mit Bromwasserstoff, durch Anlagerung und Abspaltung von Bromwasserstoff, c) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (B **16**, 373; **18**, R. 229; B. **29**, 1857).

$$\underset{\text{Allylessigsäure}}{\overset{\delta\quad\gamma\quad\beta\quad\alpha}{CH_2{=}CHCH_2CH_2CO_2H}} \longrightarrow \underset{\text{γ-Valerolacton.}}{CH_3\overline{CH.CH_2CH_2COO}}$$

4. Durch Spaltung von γ-*Lactoncarbonsäuren* in γ-Lactone und CO_2 durch Destillation, wobei zugleich auch die isomeren ungesättigten Säuren entstehen (S. 320, 328):

$$\underset{\text{Terebinsäure}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overline{C.CH(COOH).CH_2COO}} \longrightarrow \underset{\text{Isocaprolacton.}}{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overline{C.CH_2CH_2COO}} + CO_2$$

In einzelnen Fällen sind folgende Reactionen zur Anwendung gekommen:

5. Reduction von Chloriden und Anhydriden zweibasischer Säuren; so entsteht γ-Butyrolacton aus Succinylchlorid und aus Bernsteinsäureanhydrid (B. **29**, 1192).

6. Spaltung der Einwirkungsproducte von Halogenhydrinen auf

a) Natriumacetessigester. b) Natriummalonsäureester.

Kernsynthetische Bildungsweisen:

7. Zinkalkyle auf Chloride zweibasischer Säuren.
8. CNK auf γ-Halogenhydrine und Verseifung der Nitrile.

Die wenigen bekannten δ-Oxysäuren sind durch Destillation von δ-Chlorcarbonsäuren oder Reduction von δ-Ketoncarbonsäuren gewonnen worden. — Einige ε-Lactone sind durch Spaltung von Terpenketonen (s. Bd. II) mit Sulfomonopersäure (Caro'schem Reagens) erhalten worden (B. **33**, 858).

Nomenclatur. Man kann die γ-Lactone als α-, β-, γ-Alkylsubstitutionsprodukte des Butyrolactons auffassen und demgemäss die Namen ableiten, also für Valerolacton: γ-Methylbutyrolacton:

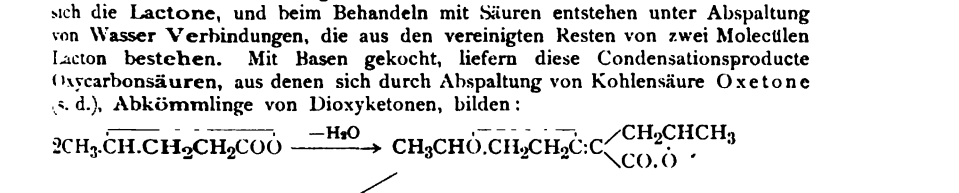
Die „Genfer Namen" der Lactone endigen auf „olid", also Butyrolacton = *[Butanolid]*; Valerolacton = *[1,4-Pentanolid]*.

Eigenschaften der γ- und δ-Lactone. Die Lactone sind meist flüssige Körper, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, reagiren neutral, besitzen einen schwachen aromatischen Geruch und sind unzersetzt destillirbar. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch Alkalicarbonate als Oele abgeschieden.

Verhalten. 1. Durch Kochen mit Wasser werden die Lactone theilweise in die entsprechenden Oxysäuren umgewandelt, indem sich ein Gleichgewichtszustand herstellt, der unter anderem von der Zahl der in den γ-Lactonen enthaltenen Alkoholradicale wesentlich beeinflusst wird. 2. Durch Alkalicarbonate werden die Lactone schwierig, durch Alkalilaugen oder Barytwasser leicht in die Salze der entsprechenden Oxysäuren übergeführt (B. **25**, R. 845). 3. Mit Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich manche γ-Lactone zu den entsprechenden γ-Halogenfettsäuren, andere nicht. Bei diesen letzteren wird die Lactonverbindung leicht aufgespalten, wenn man HCl oder HBr auf die alkoholische Lösung der Lactone einwirken lässt, wodurch die Alkylester der entsprechenden γ-Chlor- und γ-Bromfettsäuren entstehen (B. **16**, 513). Durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure werden die Lactone in die Ester der Oxysäuren übergeführt (B. **33**, 860).

4. Mit Ammoniak verbinden sich die γ-Lactone ohne Austritt von Wasser s. S. 405.

5. Durch Einwirkung von Natrium und Natriumalkoholat condensiren sich die Lactone, und beim Behandeln mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Verbindungen, die aus den vereinigten Resten von zwei Molecülen Lacton bestehen. Mit Basen gekocht, liefern diese Condensationsproducte Oxycarbonsäuren, aus denen sich durch Abspaltung von Kohlensäure Oxetone (s. d.), Abkömmlinge von Dioxyketonen, bilden:



γ-Lactone: Butyrolacton *[Butanolid]* $\overset{\gamma}{CH_2}\overset{\beta}{CH_2}\overset{\alpha}{CH_2}COO$, Kp. 206°, wurde 1. durch Reduction von Succinylchlorid in aetherischer Lösung mit Eisessig und Natriumamalgam erhalten (A. **171**, 261); 2. aus β-Formylpropionsäure (S. 426) durch Reduction; 3. aus γ-Chlorbuttersäure durch Destillation (B. **19**, R. 13); 4. aus Butyrolactoncarbonsäure (s. d.) unter Abspaltung von CO_2 (B. **16**, 2592); 5. aus Oxaethyl-acetessigester, dem Einwirkungsproduct von Aethylenchlorhydrin auf Natriumacetessigester, durch Spaltung mittelst Baryt (B. **18**, R. 26). 6. Aus γ-Phenoxybuttersäure mit Bromwasserstoff (B. **29**, R. 286).

γ-Valerolacton [1,4-*Pentanolid*] $\overset{\delta}{CH_3}\overset{\gamma}{CH}\overset{\beta}{CH_2}\overset{\alpha}{CH_2}COO$, Kp. 206°, findet sich im rohen Holzessig und entsteht 1. durch Reduction von *Laevulinsäure* $CH_3CO.CH_2CH_2CO_2H$ (A. **208**, 104), 2. aus Allylessigsäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, 3. aus γ-Bromvaleriansäure durch Kochen mit Wasser, 4. aus γ-Oxypropylmalonsäurelacton bei 220° (A. **216**, 56), 5. in kleiner Menge aus *Methylparaconsäure* $CH_3.CH.CH(CO_2H).CH_2COO$ durch Destillation (A. **255**, 25). Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht das γ-Valerolacton in Aethylenbernsteinsäure, beim Erhitzen mit HJ in n-Valeriansäure über.

α-Methylbutyrolacton $CH_2.CH_2.CH(CH_3)COO$, Kp. 201° (B. **28**, 10; **29**, 1194).

Caprolactone. γ-n-**Caprolacton,** *γ-Aethylbutyrolacton,* [1,4-*Hexanolid*] $CH_3CH_2.CH.CH_2CH_2.COO$, Kp. 220°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 2, 3 und 4. Ferner tritt es bei der Reduction der Gluconsäure, Metasaccharinsäure und Galactonsäure mit HJ auf (B. **17**, 1300; **18**, 642. 1555).

β-Methylvalerolacton, *βγ-Dimethylbutyrolacton* $CH_3CH.CH(CH_3)CH_2COO$, Kp. 209°, aus β-Acetobuttersäure. **α-Aethyl-butyrolacton** $CH_2CH_2CH(C_2H_5)COO$, Kp. 215°, aus Oxaethyl-aethylacetessigester. **αγ-Dimethylbutyrolacton** $CH_3CH.CH_2CH(CH_3)COO$, Kp. 206°, aus β-Acetoisobuttersäure.

Isocaprolacton $(CH_3)_2C.CH_2.CH_2.COO$, F. 7°, Kp. 207°, entsteht aus Terebinsäure durch Destillation neben Brenzterebinsäure (s. allgemeine Bildungsweise 4 S. 399), Brenzterebinsäure selbst wandelt sich bei längerem Kochen in

Isocaprolacton um. Es entsteht auch aus Teraconsäure (s. d.) und aus Isobutyraldehyd, Malonsäure und Essigsäureanhydrid (B. **29**, R. 667).

Heptolactone. γ-n-**Heptolacton**, γ-n-*Propylbutyrolacton* $CH_3CH_2CH_2CHCH_2CH_2COO$, Kp. 235°, entsteht aus γ-Bromoenanthsäure, aus n-Propylparaconsäure und aus Dextrosecarbonsäure, sowie Galactosecarbonsäure mit HJ (B. **21**, 918). γ-**Isopropylbutyrolacton** $(CH_3)_2CH.CHCH_2CH_2COO$, Kp. 224°, aus Isopropylparaconsäure neben Isoheptylensäure. α-**Aethylvalerolacton** $CH_3CH.CH_2.CH(C_2H_5)COO$, Kp. 219°, aus α-Aethyl-β-acetopropionsäure und aus Allylaethylessigsäure nach Bildungsweise 3 (B. **29**, 1857). α-**Dimethylvalerolacton** $CH_3CHCH_2C(CH_3)_2COO$, F. 52°, Kp.$_{15}$ 86°, aus α-Dimethyllaevulinsäure oder Mesitonsäure (S. 446). α-**Methyl-γ-dimethylbutyrolacton** $(CH_3)_2C.CH_2.CH(CH_3).COO$, F. 50°, aus α-Methyl-β-isopropylaethylenmilchsäure mit verdünnter Schwefelsäure (C. 1897 II, 572).

Octolactone. γ-**Isobutylbutyrolacton** $(CH_3)_2CHCH_2.CH.CH_2CH_2COO$, aus Isobutylparaconsäure. α-**Propylvalerolacton**, Kp. 233°. α-**Isopropylvalerolacton**, Kp. 224° (B. **29**, 1857, 2001). α-**Aethyl-β-methylvalerolacton** $CH_3CHCH(CH_3)CH(C_2H_5)COO$, Kp. 227°, aus α-Aethyl-β-methylacetopropionsäure. γ-**Diaethylbutyrolacton**, $C(C_2H_5)_2CH_2CH_2COO$, Kp. 228—233°, aus Succinylchlorid und Zinkaethyl.

α-**Methyl-γ-isobutylbutyrolacton** $(CH_3)_2CH.CH_2CH.CH_2CH(CH_3)COO$, aus α-Methylisobutylparaconsäure. γ-**Hexylbutyrolacton** $CH_3(CH_2)_5CHCH_2CH_2COO$, Kp. 281°.

δ-**Lactone**: Aliphatische δ-Lactone sind aus den entsprechenden δ-Halogencarbonsäuren durch Destillation oder aus δ-Ketoncarbonsäuren (S. 447) durch Reduction erhalten worden: δ-**Valerolacton** $CH_2CH_2CH_2CH_2COO$, Kp. 230° (B. **26**, 2574; A. **319**, 367). δ-**Caprolacton** $CH_3CH.CH_2CH_2CH_2COO$, F. 13°, Kp. 275°. γ-**Aethyl-capro-δ-lacton** $CH_3.CHCH(C_2H_5).CH_2CH_2COO$, Kp. 255° (A. **216**, 127; **268**, 117).

ε-**Oxycarbonsäuren**, ε-**Lactone** u. s. w.: Aus einigen Terpenketonen sind durch Oxydation mit Sulfomonopersäure (Caro'scher Säure) ε-Lactone erhalten worden, so aus *Menthon* (s. Bd. II) β-**Methyl-ε-isopropyl-ε-caprolacton** $C_3H_7CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2COO$, Kp.$_{17}$ 129°; es tritt in 2 geometrisch isomeren, F. 4,8° und F. 47°, auf, aus welchen die entsprechenden Oxysäuren, eine flüssige und eine bei 65° schmelzende, durch Oxydation aber nur eine ε-Ketonsäure erhalten werden; *Tetrahydrocarvon* (Bd. II) gibt bei gleicher Behandlung das β-**Isopropyl-ε-methyl-ε-caprolacton**, Kp.$_{21}$ 156°; das *Methylcyclohexanon* (Bd. II) liefert ein Lacton, das durch Spaltung eine **Methyl-ε-oxycapronsäure** ergibt. Das *Suberon* (Bd. II) scheint ebenso ein ζ-Lacton zu liefern, das durch Aufspaltung in ζ-**Oxyoenanthylsäure** $HOCH_2[CH_2]_5COOH$ übergeführt wird (B. **33**, 858).

10-**Oxyundecylsäure** $HOCH_2[CH_2]_9COOH$, F. 70°, aus ω-Bromundecylsäure mit Silberoxyd gewonnen, gibt durch Oxydation Nonandicarbonsäure (C. 1901 II, 1043).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren.

Es sind die Mercaptancarbonsäuren und Umwandlungsproducte derselben, um die es sich hier handelt: Carbonsäuren, die

zugleich den Charakter eines Mercaptans besitzen. Sie werden in Form unangenehm riechender Oele erhalten, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischen.

1. *α*-**Mercaptancarbonsäuren: Thioglycolsäure** [*Aethanthiolsäure*] $HS.CH_2CO_2H$, entsteht aus Monochloressigsäure und Kaliumsulfhydrat, und aus Thiohydantoïn mit Alkalien (A. **207**, 124). Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid indigoblau. Sie ist eine zweibasische Säure. Ihr **Baryumsalz** $\begin{matrix}COO\\ CH_2S\end{matrix}>Ba + 3H_2O$ ist sehr schwer löslich. **α-Thiomilchsäure** $CH_3CH(SH)CO_2H$, entsteht aus Brenztraubensäure mit Schwefelwasserstoff. Bei der Einwirkung von KSH auf *γ*-Chlorbutyronitril entsteht vermuthlich zunächst Dithiobutyrolacton, das jedoch unter H_2S-Austritt sogleich weiter condensirt wird zu dem roth gefärbten **Trithiodibutolacton** $C_8H_{10}S_3$, F. 116°, das wahrscheinlich den Condensationsproducten der Lactone (S. 401) analog gebaut ist (B. **34**, 3387).

2. *α*-**Alkylsulfidcarbonsäuren** entstehen aus *α*-Halogenfettsäuren und Natriummercaptiden.

3. *α*-**Mercaptalcarbonsäuren** entstehen aus *α*-Thiosäuren und Aldehyden. **Aethyliden-dithioglycolsäure** $CH_3CH:(SCH_2.COOH)_2$, F. 107°.

4. *α*-**Mercaptolcarbonsäuren** aus *α*-Thiosäuren und Ketonen bei Gegenwart von Chlorzink oder HCl. **Dimethylmethylen-dithioglycolsäure** $(CH_3)_2C:(SCH_2COOH)_2$, F. 126°.

5. *α*-**Sulfiddicarbonsäuren** entstehen aus *α*-Halogenfettsäuren mit K_2S. **Thiodiglycolsäure** $S(CH_2CO_2H)_2$, F. 129°, entspricht in der Zusammensetzung der Diglycolsäure (S. 393) und liefert unter denselben Bedingungen ein cyclisches Anhydrid, das gleichzeitig Sulfid und Carbonsäureanhydrid ist. **Thiodiglycolsäureanhydrid** $S<\begin{matrix}CH_2CO\\ CH_2CO\end{matrix}>O$, F. 102°, Kp.$_{10}$ 158° (B. **27**, 3059). **α-Thiodilactylsäure** $S[CH(CH_3).CO_2H]_2$, F. 125°. ***γ*-Thiodibuttersäure**, F. 99° (B. **25**, 3040). Unsymmetrische *Sulfiddicarbonsäuren* entstehen aus den Dinatriumsalzen der Mercaptancarbonsäuren und halogenfettsaurem Natrium in wässeriger Lösung (B. **29**, 1139).

6. *α*-**Disulfiddicarbonsäuren** bilden sich leicht durch Oxydation der *α*-Mercaptancarbonsäuren an der Luft oder mit Eisenchlorid oder Jod. **Dithiodiglycolsäure** $S_2(CH_2CO_2H)_2$, F. 100°. **α-Dithiodilactylsäure** $S_2[CH(CH_3).CO_2H]_2$, F. 141°.

Anhang: Als **Amidothiomilchsäure** $CH_3C(SH)(NH_2)CO_2H$ ist wahrscheinlich das sog. **Cystein** zu betrachten, das aus Cystin durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten wird, ein in Wasser leicht lösliches Krystallpulver, das durch Eisenchlorid indigoblau gefärbt wird. An der Luft oxydirt es sich leicht zu Cystin (B. **18**, 258; **19**, 125).

Cystin $C_6H_{12}N_2O_4S_2$, wahrscheinlich Dithio-diamidodimilchsäure $S_2C(CH_3)(NH_2)CO_2H]_2$ kommt in einigen Harnsteinen und Harnsedimenten vor. Es krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser und Alkohol unlöslich und löst sich in Säuren und Alkalien.

7. **Sulfinoxydcarbonsäuren.** Die freien Verbindungen, z. B. $\begin{matrix}COOH\\ CH_2S(CH_3)_2OH\end{matrix}$ sind unbeständig; unter Wasserabspaltung entstehen cyclische Sulfinsalze, die den cyclischen Ammoniumverbindungen ähnlich constituirt sind und Thetine genannt werden. Der Name, aus Thio und Betaïn zu-

sammengezogen, soll die Analogie dieser Verbindungen mit dem Betaïn zum Ausdruck bringen (B. **7**, 695; **25**, 2450; **26**, R. 409):

$$\begin{matrix} CO-O \\ \dot{C}H_2-\dot{S}<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \end{matrix} \text{ Dimethylthetin; } \begin{matrix} CO-O \\ \dot{C}H_2-\dot{N}(CH_3)_3 \end{matrix} \text{ Betaïn S. 357.}$$

Die Thetine sind schwache Basen, ihre bromwasserstoffsauren Salze entstehen, wenn man Sulfide: Methylsulfid, Aethylsulfid, thiodiglycolsaures Natrium mit α-Halogenfettsäuren: Chloressigsäure, α-Brompropionsäure in Reaction bringt. **Dimethylthetin** $(CH_3)_2\overline{\dot{S}.CH_2.COO}$ zerfliesslich. Das **Methylaethylthetin** $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>\overset{*}{S}<\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}>CO$ enthält ein *asymmetrisches Schwefelatom* und ist mittelst seiner camphersulfosauren und bromcamphersulfosauren Salze in optisch aktive Form übergeführt worden: d-Chloroplatinat $[\alpha]_D = +4.5^0$ (C. 1900 II, 623). **Dimethylthetindicarbonsäure** $(HO.CO.CH_2)_2\overline{\dot{S}.CH_2.COO}$, F. 157—158⁰. **Diaethylendisulfidthetin** s. C. 1899 II, 1105. Weitere Verbindungen s. B. **33**, 823.

Selenetine s. B. **27**, R. 801.

8. **Sulfoncarbonsäuren** entstehen durch Einwirkung von alkylsulfinsauren Salzen auf Halogenfettsäureester, sie erinnern an die Ketoncarbonsäuren (S. 429). **Aethylsulfonessigsäure** $C_2H_5SO_2CH_2CO_2H$, **Aethylsulfonpropionsäure** $C_2H_5SO_2CH_2CH_2CO_2H$ (B. **21**, 89, 992). Wie die früher (S. 171, 233, 351) beschriebenen Sulfone entstehen durch Oxydation der entsprechenden Sulfide mit Kaliumpermanganat: **Sulfondiessigsäure** $O_2S(CH_2CO_2H)_2$, F. 182⁰, **α-Sulfondipropionsäure** $O_2S[CH(CH_3).CO_2H]_2$, F. 155⁰ (B. **18**, 3241). Die Sulfondiessigsäure verhält sich in mancher Hinsicht ähnlich wie Acetessigester. Gemischte Sulfon-di-fettsäuren s. B. **29**, 1141.

9. **α-Sulfonsäurecarbonsäuren.** Die Sulfosäuren der Fettsäuren entstehen auf ähnliche Weise wie die Alkylsulfosäuren. 1. Durch Einwirkung von SO_3 auf Fettsäuren, oder durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der Fettsäuren. 2. Durch Erhitzen der Salze von α-Monohalogenfettsäuren mit Alkalisulfiten. 3. Durch Addition von Alkalisulfiten an ungesättigte Säuren (B. **18**, 483). 4. Durch Oxydation der den Oxysäuren entsprechenden Thiosäuren mittelst Salpetersäure. 5. Durch Oxydation der Glycolsulfosäuren wie Isäthionsäure mit Salpetersäure.

Diese Sulfosäuren sind zweibasische Säuren, die der Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ im chemischen Charakter entsprechen. Die Sulfogruppe wird bereits beim Kochen mit Alkalien durch die Hydroxylgruppe ersetzt. **Sulfoessigsäure** $CH_2(SO_3H)CO_2H + 1^1/_2H_2O$, F. 75⁰, wird auch aus Acetontrisulfosäure $(SO_3H)_2CH.COCH_2SO_3H$ gewonnen, die durch Spaltung mit Alkalien Methionsäure und Sulfoessigsäure liefert (C. 1902 I, 101). **Sulfoessigsäuredichlorid** $CH_2(SO_2Cl)(COCl)$, $Kp._{150}$ 130—135⁰, geht durch Reduction in Thioglycolsäure über. **Sulfoessigsäurediaethylester** $CH_2(SO_3C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$, nicht unzersetzt flüchtig. In demselben können ähnlich wie im Acetessigester (S. 437) und im Malonsäureester (s. d.), die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe durch Alkyle ersetzt werden (B. **21**, 1550).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxysäuren.

Von den α-Alkoholsäuren leiten sich folgende Klassen stickstoffhaltiger Verbindungen ab: 1. Oxysäureamide. 2. Oxysäure-

imidohydrine. 3. Oxysäurehydrazide. 4. Oxysäureazide. 5. Oxysäurenitrile. 6. Nitrofettsäuren. 7. Nitrosofettsäuren. 8. Hydroxylaminofettsäuren. 9. Amidoxylfettsäuren. 10. Amidofettsäuren. 11. Nitraminfettsäuren. 12. Isonitraminfettsäuren. 13a. Hydrazinofettsäuren. 13b. Hydrazofettsäuren. 14. Azofettsäuren.

Unter den α-Amidofettsäuren sind physiologisch wichtig vor allen das Glycocoll oder die Amidoessigsäure und einige Abkömmlinge, sowie die Leucine.

1. Oxysäureamide. Die α-Oxysäureamide entstehen 1. durch Behandlung a) der Alkylester und b) der cyclischen Doppelester, der Lactide, mit Ammoniak. 2. Aus den α-Oxysäurenitrilen durch Aufnahme von Wasser bei Gegenwart einer Mineralsäure, besonders concentrirter Schwefelsäure. Sie verhalten sich ähnlich wie die Fettsäureamide.

Glycolsäureamid $HO.CH_2CONH_2$, F. 120°, entsteht aus Polyglycolid (S. 394) und auch durch Erhitzen von tartronsaurem Ammonium auf 150°. Es besitzt einen süsslichen Geschmack. **Lactamid** oder **Milchsäureamid** $CH_3CH(OH).CONH_2$, F. 74°. **α-Oxycaprylsäureamid** $CH_3(CH_2)_5.CH(OH).CONH_2$, F. 150° (A. **177**, 108).

Von der Diglycolsäure leiten sich zwei Amide und ein cyclisches Imid ab: **Diglycolaminsäure** $NH_2CO.CH_2.O.CH_2.CO_2H$, F. 135°. **Diglycolsäureamid** $O(CH_2CONH_2)_2$, zerfällt beim Erhitzen im Ammoniak und **Diglycolsäureimid** $O<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>NH$, F. 142°, das sich den Imiden der Dicarbonsäuren, wie dem *Succinimid* (s. d.) und dem n-*Glutarsäureimid* ähnlich verhält.

Als γ-Oxysäureamide werden die leicht zersetzlichen Additionsproducte von Ammoniak (A. **256**, 147) an γ-Lactone aufgefasst, für die andrerseits (A. **259**, 143) eine dem Aldehydammoniak ähnliche Constitution befürwortet wird. Für das Additionsproduct von Ammoniak an γ-Valerolacton stehen sich folgende Formeln gegenüber:

$$CH_3CH.CH_2CH_2.CONH_2 \quad \text{oder} \quad CH_3.CH.CH_2CH_2C<\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$$
$$\quad\quad OH \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O\_\_\_\_\_|$$

2. α-Oxysäureimidohydrine. Die Imidoaether der α-Oxysäuren, deren Salze in normaler Weise aus den Nitrilen mit Alkoholen und HCl erhalten werden (vgl. S. 310), werden in freiem Zustande durch Wasser verseift zu sog. Imidohydrinen, die isomer sind mit den entsprechenden Amiden, jedoch die doppelte Molecularformel zu haben scheinen und sich in wässriger Lösung als Elektrolyte erweisen (B. **30**, 998; **34**, 3142):

Glycolimidohydrin $\left(HOCH_2C<\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}\right)_2$, F. 160°.

Lactimidohydrin, F. 135°: **Oxyisobutyrimidohydrin**, F. 173°.

3. Oxysäurehydrazide: Glycolhydrazid $HO.CH_2.CO.NH.NH_2$, F. 93°, wird aus Benzoyl- oder Oxalylglycolsäureester mit Hydrazinhydrat dargestellt (J. pr. Ch. [2] **51**, 365).

4. Oxysäureazide: Glycolazid $HO.CH_2.CON_3$ entsteht aus Glycolhydrazidchlorhydrat mit Natriumnitrit. Es krystallisirt aus Aether (J. pr. Ch. [2] **52**, 225).

5. Oxysäurenitrile.

Die Nitrile der α-Oxysäuren sind die Additionsproducte der Blausäure an Aldehyde und Ketone und zwar liefern:

die *Aldehyde:* Nitrile secundärer Oxysäuren mit Ausnahme des Formaldehydes, der das Nitril einer primären Oxysäure, der Glycolsäure, ergibt;

die *Ketone*: Nitrile tertiärer Oxysäuren:

$CH_3CH{:}O + CNH = CH_3CH\langle^{CN}_{OH}$ Nitril der Milchsäure (S. 389).

$(CH_3)_2C{:}O + CNH = (CH_3)_2C\langle^{CN}_{OH}$ Nitril der Acetonsäure (S. 391).

Man bezeichnet diese Nitrile der α-Oxysäuren auch als Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone.

Die wasserfreien Verbindungen kochen zum Theil unzersetzt, manche zerfallen beim Verdunsten ihrer wässerigen Lösung, auch durch Alkalien werden sie in ihre Generatoren gespalten. Dagegen nehmen die Nitrile der α-Oxysäuren unter dem Einfluss von Mineralsäuren, Salzsäure und Schwefelsäure, zunächst ein Molecül Wasser auf und gehen in α-Oxysäureamide (s. oben) über, dann ein zweites Molecül Wasser, wodurch die Ammoniumsalze der α-Oxysäuren entstehen, die sofort durch die Mineralsäuren zerlegt werden. (S. 305).

Mit P_2O_5 erhitzt, gehen sie in Olefincarbonsäurenitrile, mit PCl_5 in Chlorparaffincarbonsäurenitrile über (C. 1898 II, 22, 662). Mit Ammoniak und Aminen bilden sie unter Wasseraustritt die Aminosäurenitrile (S. 409).

Aldehydcyanhydrine: Glycolsäurenitril *[Aethanolnitril]* $HO.CH_2CN$. Kp. 183° u. Z., $Kp._{16}$ 103° (J. pr. Ch. [2] **65**, 189); **Acetylglycolsäurenitril** $CH_3CO.OCH_2.CN$, Kp. 177°, entsteht aus Glycolaldoxim mit Essigsäureanhydrid und wird durch ammoniakalisches Silberoxyd in AgCN und Fomaldehyd zerlegt (C. 1900 II, 313). **Aethylidenmilchsäurenitril,** *Aldehydcyanhydrin* $CH_3CH(OH).CN$, $Kp._{30}$ 102°. Aethylaether $CH_3CH(OC_2H_5)CN$, Kp. 88°, aus Chlorcyan und Aethylaether (B. **28**, R. 15). Acetylaether $CH_3CH(OCOCH_3)CN$, Kp. 169° (B. **28**, R. 109). **α-Oxyisovaleriansäurenitril** $(CH_3)_2CH.CH(OH)CN$, zerfällt bei 135°. **α-Oxycaprylsäurenitril,** *Oenantholhydrocyanid* $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CN$.

Halogensubstituirte Aldehydcyanhydrine (A. **179**, 73): **Chloralcyanhydrin** $CCl_3CH(OH)CN$, F. 61°, Kp. 215—230° u. Zers. **Tribrommilchsäurenitril** $CBr_3CH(OH)CN$. Beide Verbindungen können auch als Trihalogenide der Orthotartronnitrilsäure aufgefasst werden. **Trichlorvalerolactinsäurenitril** $CH_3CCl_2.CHCl.CH(OH)CN$, F. 103°.

Ketoncyanhydrine: α-Oxyisobuttersäurenitril $(CH_3)_2C(OH)CN$, Kp. 120°. **Methylaethyl-glycolsäurenitril** $(C_2H_5)(CH_3).C(OH)CN$ (A. **204**, 18). **Diaethyloxalsäurenitril,** *Diaethylglycolsäurenitril* $(C_2H_5)_2C(OH)CN$ (B. **14**, 1974).

Aus den Halogenglycolhydrinen (S. 346) sind mit Cyankalium Nitrile von Oxysäuren erhalten worden. **Aethylencyanhydrin,** *β-Milchsäure-*

nitril $HOCH_2CH_2CN$. Kp. 220°, entsteht auch aus Aethylenoxyd und Blausäure. **β-Aethoxybutyronitril** $CH_3CH(OC_2H_5).CH_2CN$, Kp. 173°, aus Cyanallyl und Aethylalkohol (B. **29**, 1425). **γ-Methoxybutyronitril** $CH_3O[CH_2]_3.CN$, Kp. 173° (B. **32**, 948). In vielen Fällen sind die Nitrile der Oxysäuren nicht herausgearbeitet, sondern entweder sofort in die Oxysäuren umgewandelt, oder in den Kreis anderer Reactionen eingeführt worden.

6. **Nitrofettsäuren: α-Nitrofettsäuren** sind nur in Form von Derivaten bekannt. Bei der Einwirkung von Kaliumnitrit auf Kaliumchloracetat zerfällt das zuerst entstehende nitroessigsaure Kalium in Nitromethan und Kaliumbicarbonat (vgl. S. 175):

$$CH_2ClCOOK \xrightarrow{NO_2K} NO_2CH_2CO_2K \xrightarrow{H_2O} NO_2CH_3 + CO_3KH.$$

Lässt man Silbernitrit auf Bromessigester einwirken, so entsteht ebenfalls nicht der erwartete Nitroessigester, sondern es werden eigenthümliche, wasserärmere Producte gebildet, welche Abkömmlinge der Oxalsäure sind: Oxalesternitriloxyd $C_2H_5OCO.C{:}N{:}O$, F. 111°, und Bisanhydronitroessigester $(C_2H_5OCOCNO)_2$, $Kp._{11}$ 160°, welcher bei der Reduction, wie der wahre Nitroessigester Glycocoll liefert. Ebenso entsteht aus Jodacetonitril mit Silbernitrit statt Nitroacetonitril die wasserärmere dimoleculare sog. Cyanmethazonsäure CN.CH:N(O)C(CN):NOOH (B. **34**, 870).

Der eigentliche **Nitroessigester** $NO_2.CH_2.COOC_2H_5$, $Kp._{10}$ 94°, ist aus Nitromalonester $NO_2CH(COOC_2H_5)_2$ mit KOH, sowie aus α-Nitrodimethylacrylsäureester $(CH_3)_2C{:}C(NO_2)COOC_2H_5$ durch Spaltung mit NH_3 erhalten worden. Er bildet wie die anderen Nitrokörper (vgl. S. 176) Salze: $MeOON{:}CHCOOC_2H_5$. Durch Reduction wird er in Hydroxylaminoessigsäure und in Glycocoll verwandelt (C. 1901 II, 1259; vgl. I, 881). **α-Nitroisobuttersäure** $(CH_3)_2C(NO_2)COOH$; ihr Nitril, F. 53°, wird durch Oxydation von Nitrosoisobuttersäurenitril (s. u.) mit Salpetersäure erhalten; Amid, F. 118°.

β-Nitrofettsäuren: β-Nitropropionsäure $NO_2CH_2CH_2CO_2H$, F. 66°, aus β-Jodpropionsäure mit Silbernitrit. **Aethylester,** kocht von 161—165°, **β-Nitro-isovaleriansäure** $(CH_3)_2C(NO_2).CH_2.CO_2H$, entsteht neben *Dinitropropan* $(CH_3)_2C(NO_2)_2$, bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Isovaleriansäure (B. **15**, 2324).

7. **Nitrosofettsäuren:** Durch Oxydation des Hydroxylaminoisobuttersäurenitrils (s. u.) mit Chlor entsteht das Nitril der **Nitrosoisobuttersäure** $(CH_3)_2C(NO)COOH$; das Nitril schmilzt bei 53° zu einer blauen Flüssigkeit; Amid, F. 158° u. Z.; Ester, F. 89°; Amidin $(CH_3)_2C(NO)C(NH)NH_2$ ist durch Umsetzung mit Blausäure u. s. w. in eine Reihe eigenthümlicher Basen umgewandelt worden (B. **34**, 1863).

8. **Hydroxylaminofettsäuren:** Ihre Nitrile entstehen durch Anlagerung von Blausäure an Aldoxime und Ketoxime (B. **29**, 65). **Hydroxylaminoessigsäure** $HONH.CH_2COOH$, F. 132°, wird aus Isonitraminessigsäure (S. 421), aus Nitroessigester (s. o.), sowie aus Isobenzaldoximessigsäure (Bd. II) erhalten (B. **29**, 667). **α-Hydroxylaminobuttersäure** $CH_3CH_2.CH(NHOH)COOH$, Zers. 166°; ihr Nitril, F. 86°, entsteht aus Propionaldoxim mit CNH (B. **26**, 1548). **α-Hydroxylaminoisobuttersäure** $(CH_3)_2C(NHOH)COOH$ aus Isonitraminoisobuttersäure (S. 421); ihr Nitril, F. 98°, aus Acetoxim mit CNH; weitere Derivate s. B. **34**, 1863.

9. **Amidoxylfettsäuren** sind isomer mit den Hydroxylaminofettsäuren: **Amidoxylessigsäure** NH_2OCH_2COOH wurde durch Spaltung von Aethylbenzhydroximessigsäure $C_2H_5C(OC_2H_5){:}NOCH_2COOH$ gewonnen; Homologe s. B. **29**, 2654.

10. Amido- oder Aminofettsäuren.

In den Amidosäuren ist das alkoholische Hydroxyl der zweiwerthigen Säuren durch die Amidgruppe NH_2 vertreten:

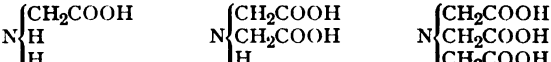
Glycolsäure $\dfrac{CH_2.OH}{CO.OH}$ Glycolaminsäure $\dfrac{CH_2.NH_2}{CO.OH}$

Einfacher können sie auch als Amidoderivate der einbasischen Fettsäuren aufgefasst werden, entstanden durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff der letzteren durch die Amidogruppe:

Essigsäure $\dfrac{CH_3}{CO.OH}$ Amidoessigsäure $\dfrac{CH_2.NH_2}{COOH}$

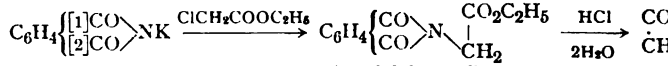
Sie werden daher gewöhnlich als Amidofettsäuren bezeichnet. Von den isomeren Oxysäureamiden unterscheiden sie sich wesentlich durch die feste Bindung der Amidogruppe, welche beim Kochen mit Alkalien nicht abgespalten werden kann, ähnlich wie in den Aminen. Mehrere dieser Amidosäuren finden sich im Pflanzen- und Thierkörper, für deren Lebensprocess sie von grosser Bedeutung sind. Sie können aus den Eiweissstoffen durch deren Spaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser gewonnen werden. Nach ihren wichtigsten Vertretern bezeichnet man sie auch als Alanine oder Glycocolle.

Bildungsweisen. 1. Umwandlung der Monohalogenfettsäuren beim Erhitzen mit Ammoniak, ähnlich wie aus den Alkylhaloïden die Amine gebildet werden (S. 182). Aus Chloressigsäure entstehen:



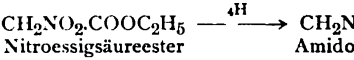
Amidoessigsäure Diglycolamidsäure Triglycolamidsäure.

2. Auch bei der Einwirkung von Halogenfettsäuren auf Ammoniak kann man sich des Phtalimids als Vermittler bedienen, indem man auf dessen Kaliumverbindung den Halogenfettsäureester einwirken lässt und durch Salzsäure bei 200° die Amidofettsäure abspaltet:



Phtalimidkalium Phtalylglycocollester.

3. Reduction der *Nitro-* und *Isonitroso-säuren* (S. 407, 433) mittelst nascirendem Wasserstoff aus Salzsäure mit Zink:



Nitroessigsäureester Amidoessigsäure.

$$\underset{\text{α-Oximidobrenztraubensäure}}{CH_3.C{:}(NOH).COOH} \xrightarrow{+H} \underset{\text{Alanin, α-Amidopropionsäure.}}{CH_3.CH(NH_2)COOH}$$

4. Umwandlung der Cyanfettsäuren (s. d.) mittelst nascirendem Wasserstoff (Zink und Salzsäure, oder beim Erhitzen mit HJ-Säure), ähnlich wie die Amine aus den Alkylcyaniden entstehen (S. 184):

$$\underset{\text{Cyanameisensäure}}{CN.CO.OH} + 4H = \underset{\text{Amidoessigsäure.}}{CH_2(NH_2).CO_2H}$$

Durch diese Reaction werden die Amidofettsäuren mit den Fettsäuren, die ein Kohlenstoffatom weniger enthalten, und mit den Dicarbonsäuren von gleicher Kohlenstoffzahl verknüpft, deren Halbnitrile die Cyanfettsäuren darstellen.

5. Man stellt aus den Cyanwasserstoffadditionsproducten der Aldehyde und Ketone durch Einwirkung der berechneten Menge von Ammoniak in alkoholischer Lösung die Nitrile der α-Amidosäuren dar und aus diesen mittelst Salzsäure die α-Amidosäuren in Form ihrer Chlorhydrate (B. **13**, 381; **14**, 1965):

$$CH_3CHO \xrightarrow{CNH} CH_3CH\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} CH_3CH\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{HCl} CH_3CH\begin{matrix}CO_2H\\NH_2\end{matrix}$$

$$(CH_3)_2CO \xrightarrow{CNH} (CH_3)_2C\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} (CH_3)_2C\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{HCl} (CH_3)_2C\begin{matrix}CO_2H\\NH_2\end{matrix}.$$

6. Synthetisch erhält man Nitrile von α-Amidosäuren auch a) aus Aldehydammoniaken mit Blausäure, b) aus Aldehyden mit Cyanammonium (B. **14**, 2686):

$$CH_3CH\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} \xrightarrow{CNH} CH_3CH\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix} \xleftarrow{CNNH_4} CH_3CHO.$$

Auch Aceton verbindet sich mit Cyanammonium zum Nitril der α-Amidoisobuttersäure (B. **33**, 1900).

In derselben Weise lagert sich Blausäure an Oxime (B. **25**, 2070), an die Hydrazone und die sog. Schiff'schen Basen an, wodurch Nitrile von α-Hydroxylamino-, Phenylhydrazido- und Anilidosäuren entstehen (B. **25**, 2020).

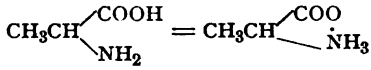
Während man nach den Bildungsweisen 5 und 6 nur α-Amidofettsäuren gewinnen kann, können die anderen Bildungsweisen dazu dienen, auch β-, γ-, δ-Amidofettsäuren zu bereiten, welche ferner entstehen:

7. Durch Addition von NH_3 an Olefinmonocarbonsäuren.

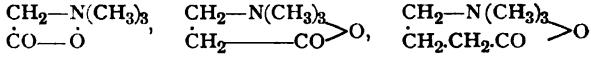
8a. Durch Oxydation von Amidoketonen wie Diacetonamin (S. 253), und 8b) bei der Spaltung cyclischer Imide von Glycolen durch Oxydation, s. *Piperidin*.

Eigenschaften: Die Amidosäuren sind krystallinische Körper von meist süsslichem Geschmack, die sich in Wasser leicht lösen; in Alkohol und Aether sind sie meist unlöslich.

Constitution: Da die Amidosäuren eine Carboxyl- und eine Amidogruppe enthalten, so sind sie zugleich Säuren und Basen. Da aber die Carboxyl- und die Amidogruppe sich gegenseitig neutralisiren, so sind die Amidosäuren neutral reagirende Körper, und man kann annehmen, dass beide Gruppen sich miteinander verbinden, wodurch ein cyclisches Ammoniumsalz entsteht:



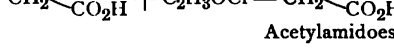
Es spricht hierfür die Existenz und Bildungsweise des *Trimethylglycocolls* oder *Betaïns* sowie der homologen β- und γ-Betaïne (vgl. S. 417, 418) wie:



Bei der Bildung der Salze findet dann wieder eine Trennung der beiden Gruppen statt (B. **85**, 589).

Verhalten. Die Amidosäuren bilden sowohl 1. mit Metalloxyden Metallsalze, als auch 2. mit Säuren Ammoniumsalze.

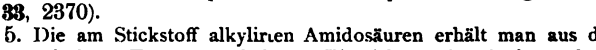
3. Wie durch Metalle kann der Wasserstoff der Carboxylgruppe auch durch Alkoholradicale unter Bildung von Estern vertreten werden, die sehr reactionsfähig sind. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe durch Säure- und Alkoholradicale ersetzt werden. 4. Man gewinnt die Säurederivate durch Einwirkung der Säurechloride auf die Amidosäuren oder ihre Ester:



Acetylamidoessigsäure.

Die Benzoylamidosäuren sind stärker sauer als die Amidosäuren und krystallisiren gut. Die Strychnin-, Brucin-, Morphin- oder Cinchoninsalze racemischer Benzoyl-Amidosäuren sind daher zur Spaltung solcher Säuren in die optisch activen Componenten geeignet. Auf diese Weise sind das racemische Alanin, die α-Amidobuttersäure, das racemische Leucin, die racemische Asparagin- und Glutaminsäure in ihre optisch activen Componenten zerlegt worden (B. **32**, 2451; **33**, 2370).

5. Die am Stickstoff alkylirten Amidosäuren erhält man aus den monohalogensubstituirten Fettsäuren bei der Einwirkung der Amine oder aus den Oxysäurenitrilen mit Aminen (J. pr. Ch. [2] **65**, 188):



6. Durch fortgesetzte Methylirung kann aus den Amidosäuren die Amidgruppe abgespalten werden, wobei ungesättigte Säuren entstehen, so entsteht aus α-Amidopropionsäure: Acrylsäure, aus α-Amidobuttersäure: gew. Crotonsäure (B. **21**, R. 86), aus α-Amido-n-valeriansäure: Propylidenessigsäure (B. **26**, R 937).

7. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° tauschen die Amidosäuren die Amidogruppe gegen Wasserstoff aus und gehen in Fettsäuren über (B. **24**, R. 900).

Beim Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert; 8. durch Kalischmelze aber zerfallen sie in Salze der Fettsäuren und in Ammoniak oder Amine. 9. Bei der trockenen Destillation (namentlich mit Baryt) werden sie ebenfalls in Amine und Kohlendioxyd zerlegt:

$$CH_3.CH\langle^{NH_2}_{CO_2H} = CH_3.CH_2.NH_2 + CO_2$$

Aethylamin.

10. Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden die Amidosäuren in Oxysäuren übergeführt:

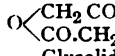
$$CH_2\langle^{NH_2}_{CO_2H} + NO_2H = CH_2\langle^{OH}_{CO_2H} + N_2 + H_2O$$

Glycolsäure.

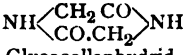
11. Die HCl-Salze der Amidosäureester bilden bei der Einwirkung von Kaliumnitrit Diazofettsäureester (S. 427), deren Entstehung zum Nachweis selbst geringer Mengen von Amidosäuren dienen kann (B. **17**, 959). Bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure entstehen Chlorfettsäuren (C. 1901 I, 98).

Mit Eisenchlorid geben alle Amidosäuren rothe Färbungen, die durch Säuren aufgehoben werden.

Charakteristisch für die α-Amidofettsäuren ist, dass sie beim Austritt von Wasser den cyclischen Doppelestern der α-Oxysäuren oder Lactiden (S. 394) entsprechende cyclische Doppelsäureamide liefern:

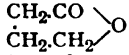


Glycolid

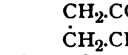


Glycocollanhydrid.

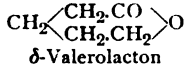
Die γ- und δ-Amidosäuren sowie auch Amidosäuren mit längerer Kette vermögen dagegen cyclische einfache Säureamide, sog. Lactame zu bilden, die den Lactonen, den cyclischen, einfachen Estern der Oxysäuren, entsprechen:



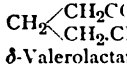
Butyrolacton



γ-Butyrolactam, Pyrrolidon.



δ-Valerolacton



δ-Valerolactam, α-Oxopiperidin.

α-Amidosäuren.

Glycocoll, *Glycin, Leimsüss, Amidoessigsäure [Aminoaethansäure]* $\dot{C}H_2NH_2$ oder $\dot{C}H_2\dot{N}H_3$, F. 232—236°, entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen (S. 408, 409): 1. Aus Chloressigsäure mit Ammoniak neben Di- und Triglycolamidsäure, oder durch Erhitzen mit trockenem Ammoniumcarbonat (B. **16**, 2827; **33**, 70). 2. Aus Phtalylglycocollaether (B. **22**, 426). Durch Reduction 3. von Nitroessigsäureester, 4. von Cyanameisensäure. 5. Aus

Methylenamidoacetonitril (S. 414), das mit alkoholischer Salzsäure erhitzt in salzsauren Glycinester übergeht (B. **29**, 762). 6. Aus Methylencyanhydrin, dem Vereinigungsproduct von Formaldehyd mit Blausäure, bildet sich mit Ammoniak das Nitril des Glycocolls, das mit Barytwasser erhitzt in Glycocoll übergeht (A. **278**, 229; J. pr. Ch. [2] **65**, 188):

$$CH_2O \xrightarrow{CNH} CH_2\begin{matrix}CN\\OH\end{matrix} \xrightarrow{NH_3} CH_2\begin{matrix}CN\\NH_2\end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix}CO_2H\\NH_2\end{matrix}$$

Zur Darstellung von Glycocoll dienen die Bildungsweisen 1, 2, 5 und 6, oder die Spaltung von *Hippursäure* s. unten.

Bemerkenswerth ist ferner die Entstehung von Glycocoll 7. beim Einleiten von Cyangas in kochende Jodwasserstoffsäure:

$$CN.CN + 2H_2O + 4H = COOH.CH_2NH_2 + NH_3$$

und 8. durch Einwirkung von Cyanammonium und Schwefelsäure auf Glyoxal, indem letzteres wahrscheinlich zunächst Formaldehyd bildet (B. **15**, 3087), sowie 9. aus Glyoxylsäure (S. 425) durch Einwirkung von NH_3, wobei als Zwischenproduct Formylglycocoll auftritt (B. **85**, 2438).

Geschichte und Vorkommen. Das Glycocoll wurde zuerst 1820 von Braconnot durch Spaltung von Leim mit kochender Schwefelsäure erhalten. Seinen Namen verdankt es dieser Bildungsweise und seinem süssen Geschmack: γλυκύς süss, κόλλα Leim. 1846 zeigte Dessaignes, dass Glycocoll als Spaltungsproduct der Hippursäure beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entsteht:

$$\underset{\text{Hippursäure}}{\underset{\text{Benzoylglycocoll}}{CH_2NH.CO.C_6H_5}} + H_2O + HCl = \underset{\text{Glycocollchlorhydrat}}{CH_2NH_2HCl} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_6H_5COOH}$$

Strecker fand 1848, dass das Glycocoll auch bei der analogen Spaltung der in der Galle vorkommenden Glycocholsäure auftritt, vgl. *Taurin* S. 353:

$$\underset{\text{Glycocholsäure}}{CH_2NH.C_{24}H_{39}O_4} + 2KOH = \underset{\text{amidoessigsaures Kalium}}{CH_2NH_2} + \underset{\text{cholsaures Kalium.}}{C_{24}H_{39}O_5K} + H_2O$$

Künstlich stellten Perkin und Duppa 1858 zuerst das Glycocoll durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromessigsäure dar.

Eigenschaften. Das Glycocoll krystallisirt in grossen, rhombischen Säulen, die in 4 Th. kaltem Wasser löslich sind. Es besitzt einen süsslichen Geschmack und zersetzt sich beim Schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt das Glycocoll eine intensiv rothe Färbung, die durch Säuren aufgehoben, durch Ammoniak aber wieder hergestellt wird.

Beim Erhitzen mit Baryt zerfällt es in *Methylamin* und CO_2; durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht *Glycolsäure*, welche ihren Namen dieser Bildungsweise verdankt.

Metallsalze: Die wässerige Lösung des Glycocolls löst viele Metalloxyde zu Salzen. Besonders characteristisch ist das Kupfersalz $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, das aus der heissen Lösung von Kupferoxyd in Glycocoll in dunkelblauen Nadeln krystallisirt. Das Silbersalz $C_2H_4NO_2Ag$ krystallisirt über Schwefelsäure. Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen, wie $C_2H_5NO_2.NO_3K$, $C_2H_5NO_2.NO_3Ag$, sind meist krystallinisch.

Ammoniumsalze: Mit Salzsäure bildet Glycocoll die Verbindungen: $C_2H_5NO_2.HCl$ und $2(C_2H_5NO_2).HCl$; die erste entsteht bei überschüssiger Salzsäure und krystallisirt in langen Prismen. Das salpetersaure Salz $C_2H_5NO_2.HNO_3$ bildet grosse Prismen.

Ester: Die Ester des Glycocolls beanspruchen eine besondere Bedeutung als Ausgangsmaterial für die Diazoessigester (S. 427). **Amidoessigsäure-aethylester** $NH_2.CH_2.COOC_2H_5$, Kp. 149^0 (Kp.$_{11}$ 44^0), bildet ein nach Cacao riechendes Oel, welches sehr geeignet ist, die verschiedenartigsten Derivate des Glycocolls darzustellen (B. **34**, 436). Sein Chlorhydrat $HCl.NH_2.CH_2.COOC_2H_5$, F. 144^0, entsteht durch Einleiten von HCl-Gas in Alkohol und Glycocoll (B. **21**, R. 253), oder in Alkohol und Acetursäure (S. 414) (B. **29**, 760), aus Methylenamidoacetonitril (S. 414) oder aus dem Einwirkungsproduct von Hexamethylenamin auf Kaliumchloracetat (C. 1899 I, 193, 420) mit alkoholischer Salzsäure.

Amid: **Glycocollamid,** *Amidoessigsäureamid* $NH_2.CH_2.CONH_2$ entsteht durch Erwärmen von Glycocoll mit alkoholischem Ammoniak auf 160^0, eine weisse Masse, in Wasser leicht löslich, die stark alkalisch reagirt. Das HCl-Salz entsteht auch durch Erhitzen von Chloressigsäureester mit alkoholischem Ammoniak auf 70^0.

Glycocollnitril, *Amidoacetonitril* NH_2CH_2CN, Kp.$_{15}$ 58^0, Chlorhydrat, F. 165^0, aus Glycolnitril mit alkohol. NH_3 bei 0^0 (J pr. Ch. [2] **65**, 189).

Methylglycocoll, *Sarkosin* $\overset{COOH}{\underset{}{CH_2NHCH_3}}$ oder $\overset{COO}{\underset{}{CH_2\dot{N}H_2CH_3}}$ wurde von Liebig 1847 als Zersetzungsproduct des in der Fleischbrühe enthaltenen Kreatins zuerst erhalten — der Name ist von σάρξ Fleisch abgeleitet — und 1862 von Volhard aus Chloressigsäure und Methylamin synthetisch dargestellt. Aus *Kreatin oder Methylglycocyamin* $\overset{CO_2H}{\underset{}{CH_2N(CH_3).C}}\overset{NH_2}{=NH}$ und aus *Caffeïn* (s. d.), entsteht es durch Erwärmen mit Barytwasser. Das Nitril des Sarkosins wird mit Methylamin aus Methylencyanhydrin, dem Vereinigungsproduct von Formaldehyd und Blausäure, erhalten (A. **279**, 39; J. pr. Ch. [2] **65**, 188). Es ist leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Schmilzt bei 210—220^0 unter Zersetzung in CO_2 und Dimethylamin und Bildung von Diglycolyldimethylamid (S. 417). Mit Säuren bildet es sauer reagirende Salze. Mit Natronkalk geglüht, entwickelt es Methylamin. Mit Chlorcyan bildet Sarkosin *Methylhydantoïn,* mit Cyanamid *Kreatin* (s. d.).

Dimethylglycocoll $(CH_3)_2NCH_2COOH$ ist durch Verseifen seines Nitrils, des **Dimethylamidoacetonitrils** $(CH_3)_2NCH_2CN$, Kp. 138^0, erhalten worden welches bei der Einwirkung von Dimethylamin auf Methylenamido-

acetonitril (s. u.) entsteht. **Dimethylamidoessigsäuremethylester** $(CH_3)_2NCH_2COOCH_3$, Kp. 135°, aus Chloressigester mit Dimethylamin, ist isomer mit Betaïn und lagert sich beim Erhitzen in Betaïn um; andrerseits wird Betaïn beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (293°) grösstentheils wieder in Dimethylamidoessigsäuremethylester isomerisirt (B. **35**, 584):

$$(CH_3)_2NCH_2COOCH_3 \longleftrightarrow (CH_3)_3\dot{N}CH_2\dot{C}OO.$$

Trimethylglycocoll, *Betaïn*, *Oxyneurin*, *Lycin* $\begin{matrix}COO\\ \dot{C}H_2\dot{N}(CH_3)_3\end{matrix}$ ist bereits (S. 357) im Anschluss an das *Cholin*, aus dem es durch Oxydation entsteht, und an das *Neurin* abgehandelt worden.

Durch Einwirkung von Aethylamin, Diaethylamin und Triaethylamin auf Chloressigsäure hat man die aethylirten Glycocolle: **Aethylglycocoll**, **Diaethylglycocoll** und **Triaethylglycocoll**, *Triaethylbetaïn* $(C_2H_5)_3\dot{N}CH_2\dot{C}OO$ erhalten. Letzteres wird bei trockener Destillation, analog dem Betaïn selber, in **Diaethylamidoessigsäureaethylester**, Kp. 177°, umgewandelt, dessen Jodaethylat durch Silberoxyd wieder in Triaethylbetaïn übergeführt wird. Analoge Umwandlungen sind beim **Dimethylaethyl-** und **Methyldiaethylbetaïn** beobachtet worden (B. **35**, 584).

Methylenamidoacetonitril $CH_2{=}N.CH_2.CN$ schmilzt bei 129° unt. Zers., entsteht aus Formaldehyd und Cyanammonium, sowie auch aus Glycocollnitril und Formaldehyd und besitzt wahrscheinlich die verdoppelte Molecularformel (J. pr. Ch. [2] **65**, 192).

Acetylglycocoll, *Acetamidoessigsäure*, *Acetursäure* $\begin{matrix}CO_2H\\ \dot{C}H_2NHCO.CH_3\end{matrix}$ F. 206°, entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Glycocollsilber und von Acetamid auf Monochloressigsäure. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und verhält sich wie eine einbasische Säure (B. **17**, 1664).

Wichtiger sind die später abzuhandelnden, bei dem Glycocoll bereits erwähnten Körper Hippursäure oder Benzoylglycocoll (s. d.) und die Glycocholsäure (s. d.), die ähnlich wie die Acetursäure constituirt sind.

Zu dem Glycocoll stehen die Diglycolamidsäure und die Triglycolamidsäure, die sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Chloressigsäure (A. **122**, 269; **145**, 49; **149**, 88) bilden in einem ähnlichen Verhältniss wie Dioxaethylamin und Trioxaethylamin zu Oxaethylamin:

$NH_2CH_2CO_2H$	$NH(CH_2COOH)_2$	$N(CH_2COOH)_3$
$NH_2CH_2CH_2OH$	$NH(CH_2CH_2OH)_2$	$N(CH_2CH_2OH)_3$

Diglycolamidsäure $NH(CH_2COOH)_2$, F. 225°, bildet mit Basen und Säuren Salze, während die **Triglycolamidsäure** $N(CH_2COOH)_3$ sich nicht mehr mit Säuren zu verbinden vermag. **Imidoacetonitril** $NH(CH_2CN)_2$, F. 75°, und **Nitriloacetonitril** $N(CH_2CN)_3$, F. 126°, entstehen aus Methylencyanhydrin und Ammoniak (A. **278**, 229; **279**, 39).

α-Amidopropionsäure, *Alanin* $CH_3CH(NH_2).COOH$ oder $CH_3CH(NH_3)\dot{C}OO$ entsteht aus α-Chlor- und α-Brompropionsäure mittelst Ammoniak und aus Aldehydammoniak mit CNH und Salzsäure, sowie aus Aldehyd mit Ammoniumcyanid und Salzsäure (S. 220). Es krystallisirt in büschelförmig vereinigten harten Nadeln, besitzt einen süsslichen Geschmack und löst sich in 5 Th. kalten Wassers, schwieriger in Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 237°, schmilzt gegen 255° und sublimirt; theilweise zerfällt es in Aethylamin und Kohlendioxyd, theilweise in Aldehyd.

Kohlenoxyd und Ammoniak (B. **25**, 3502). Durch salpetrige Säure wird es in α-Milchsäure übergeführt. Spaltung siehe S. 411. **Alaninester** $CH_3CH(NH_2)COOC_2H_5$, Kp.$_{11}$ 48° (B. **34**, 442). — **Diaethylamidopropionitril** $(C_2H_5)_2NCH(CH_3)CN$, Kp.$_{27}$ 81°, aus Milchsäurenitril mit Diaethylamin (J. pr. Ch. [2] **65**, 196).

Höhere homologe α-Amidosäuren sind hauptsächlich nach den allgemeinen Bildungsweisen 1. aus α-Halogenfettsäuren und 5. aus den Nitrilen der α-Oxysäuren mit Ammoniak dargestellt worden.

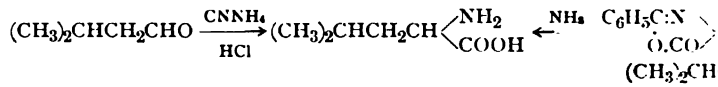
α-Amido-n-buttersäure $CH_3CH_2CH(NH_2).CO_2H$, F. 307° u. Zers., ist mittelst des Morphinsalzes seiner Benzoylverbindung in optische Antipoden: d-Säure $[\alpha]_D^{20} = +8°$, l-Säure $[\alpha]_D^{20} = -7{,}9°$, gespalten worden; Aethylester, Kp.$_{11}$ 61° (B. **33**, 2387; **34**, 443). **α-Amidoisobuttersäure** $(CH_3)_2C(NH_2)CO_2H$ entsteht auch durch Oxydation von Diacetonaminsulfat, ihr Nitril aus Aceton und Cyanammonium (B. **33**, 1900). **α-Amidovaleriansäure** $CH_3CH_2CH(NH_2)CO_2H$, entsteht auch durch Oxydation von Benzoylconiin (B. **19**, 500); Aethylester, Kp.$_8$ 68° (B. **35**, 404). **α-Amidoisovaleriansäure**, *Butalanin* $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$, Zers. 298°, findet sich auch in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen; Aethylester, Kp.$_8$ 63°. **α-Amidomethylaethylessigsäure** $(C_2H_5)(CH_3)C(NH_2)COOH$ aus Methylaethylketon u. s. w.; Aethylester, Kp.$_{20}$ 66° (B. **35**, 400).

α-Amidocapronsäuren: **α-Amidonormalcapronsäure** $CH_3[CH_2]_3\dot{C}H(NH_2)COOH$ aus α-Brom-norm.-capronsäure mit NH_3, ist mittelst seiner Benzoylverbindung in optische Componenten gespalten worden (B. **33**, 2381; **34**, 3764).

δ-Amidoisocapronsäure, Leucin $(CH_3)_2CHCH_2\dot{C}H(NH_2)COOH$. Optisch actives Leucin (von λευκός, weissschimmernd, von dem Aussehen der schuppigen Krystalle abgeleitet) findet sich vielfach im Thierkörper und sein Vorkommen ist physiologisch wichtig. Namentlich findet es sich in der Bauchspeicheldrüse, in der Milz, dem Pankreas, den Lymphdrüsen. Es bildet sich aus den Eiweisskörpern beim Verwesen, sowie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren. Man bereitet es durch Erhitzen von Horn, dem getrockneten Nackenband des Ochsen oder von Caseïn mit verdünnter Schwefelsäure; zu seiner Reindarstellung ist die Ueberführung in den Ester sehr geeignet (B. **34**, 446). Auch aus pflanzlichen Eiweisssubstanzen z. B. der Lupinen ist Leucin gewonnen worden. Es liefert, wie Strecker 1848 zeigte, bei der Behandlung mit salpetriger Säure eine bei 73° schmelzende Oxycapronsäure: Leucinsäure (S. 392).

Das natürliche Leucin, glänzende, fettig sich anfühlende Blättchen, schmilzt bei 270°, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt, rasch erhitzt zerfällt es in Amylamin und CO_2. Es löst sich in 48 Th. Wasser und 800 Th. heissem Alkohol. Es ist optisch activ und zwar dreht die freie Amidosäure in Lösung links, ihr Chlorhydrat rechts. Durch Erhitzen mit Alkalien wird

das natürliche Leucin optisch inactiv und erweist sich dann als identisch mit der synthetisch aus Isovaleraldehyd oder durch Spaltung des Condensationsproductes von Isobutyraldehyd und Hippursäure (A. **316**, 145) dargestellten α-Amidoisocapronsäure:

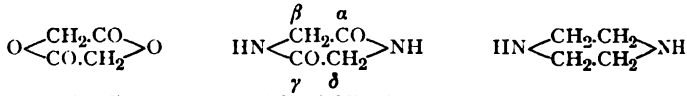


Durch Spaltung des rac.-Benzoylleucins $(CH_3)_2CHCH_2CH(NHCOC_6H_5)COOH$ mittelst Cinchonin wird Benzoyl-d-leucin (linksdrehend) und Benzoyl-l-leucin (rechtsdrehend) erhalten, aus denen durch Verseifung d-Leucin (rechtsdrehend) und l-Leucin (linksdrehend, identisch mit dem natürlichen Leucin) entstehen. d-Leucin wird aus i-Leucin auch durch *Penicillium glaucum* gewonnen; sein Chlorhydrat ist linksdrehend (B. **24**, 669; **26**, 56; **33**, 2370). Leucinaethylester, Kp. 196°. Acetylleucin, F. 161° (B. **34**, 433).

α-Amidooenanthsäure $CH_3[CH_2]_4CH(NH_2)COOH$ (B. 8, 1168). **α-Amidocaprylsäure** $CH_3[CH_2]_5CH(NH_2)COOH$ (A. **176**, 344). **α-Amidopalmitinsäure** $CH_3(CH_2)_{13}CH(NH_2)CO_2H$ (B. **24**, 941). **α-Amidostearinsäure** $CH_3(CH_2)_{15}CH(NH_2)CO_2H$, F. 221° (B. **24**, 2395).

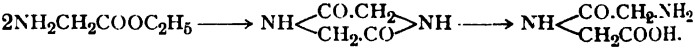
Cyclische Doppelsäureamide der α-Amidocarbonsäuren, αγ-*Diacipiperazine*. Wie sich an der Esterbildung zwischen der Carboxylgruppe und der alkoholischen Hydroxylgruppe der α-Oxysäuren zwei Molecüle betheiligen, so auch bei der Amidbildung zwischen der Carboxylgruppe und der Amidogruppe der α-Amidosäuren. Den cyclischen Doppelestern oder Lactiden entsprechen cyclische Doppelsäureamide.

Der Grundkörper, von dem man derartige Verbindungen als Sauerstoffsubstitutionsproducte ableiten kann, ist das *Diaethylendiamin*, *Piperazin* oder *Hexahydropyrazin* S. 363. Daher Namen wie αγ-Diketo-, αγ-Diaci-, αγ-Dioxopiperazine, wobei die vier Kohlenstoffatome des Piperazinrings als α-, β-, γ-, δ-Kohlenstoffatom unterschieden werden:



Diglycolid — Diglycolyldiamid, αγ-Diacipiperazin — Diaethylendiamin, Piperazin.

Am leichtesten werden diese Diacipiperazine durch Erhitzen der α-Amidocarbonsäureester gewonnen. Durch Kochen mit Salzsäure wird der Piperazinring aufgespalten: Glycinanhydrid liefert Glycylglycin (B. **35**, 1095):



Diglycolyldiamid, *Glycinanhydrid, αγ-Diacipiperazin* $HN\langle{}^{CH_2.CO}_{CO.CH_2}\rangle NH$ bräunt sich bei 245°, schmilzt bei 275°; bildet sich aus Glycocollester schon beim Stehen in wässeriger Lösung und gibt beim Aufkochen mit rauch. Salz-

säure **Glycylglycin** (s. o.). Glycylglycinester, F. 89°, geht sehr leicht wieder in Glycinanhydrid über.

Diglycolyldimethylamid, *Sarkosinanhydrid* $CH_3N<\begin{matrix}CH_2CO\\COCH_2\end{matrix}>NCH_3$, F. 150°, Kp. 350°, entsteht durch Erhitzen von Sarkosin (B. **17**, 286).

Dilactyldiamid, *Lactimid* $HN<\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\CO.CH(CH_3)\end{matrix}>NH$, F. 275°, aus Alaninester bei 180°, wird durch Na in Alkohol zu $\beta\delta$-Dimethylpiperazin reduzirt (C. 1902 I, 631). Spaltung zu **Alanylalaninester** $CH_3CH(NH_2)CO.NHCH(CH_3)COOH$ s. B. **35**, 1103.

Leucinimid, *β,δ-Diisobutyl-α,γ-diacipiperazin*, F. 271°, aus Leucinester, gibt beim Erhitzen mit HBr-Säure **Leucylleucin** $NH_2CH(C_4H_9)CO.NH.CH(C_4H_9)COOH$ (B. **34**, 448; **35**, 1104).

β-Amidocarbonsäuren.

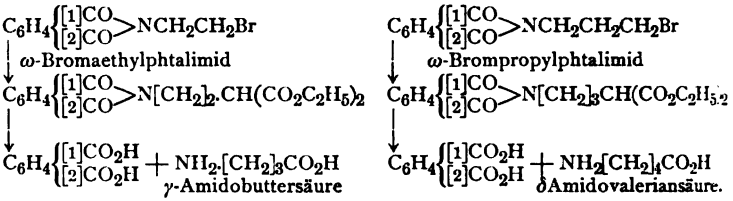
Von den wenigen bekannten β-Amidocarbonsäuren leiten sich weder cyclische Doppelsäureamide, wie von den α-Amidocarbonsäuren, noch cyclische einfache Säureamide oder Lactame, wie von den höheren Amidocarbonsäuren ab, wohl aber Betaïne (S. 410).

β-Amidopropionsäure, *β-Alanin* $CH_2(NH_2)CH_2.CO_2H$, schmilzt bei 196° unter Spaltung in Ammoniak und Acrylsäure. Sie ist isomer mit Alanin (S. 414) und entsteht aus β-Jodpropionsäure mit Ammoniak, aus β-Nitropropionsäure, sowie aus *Succinimid* und *Succinbromimid* mit Brom und Alkalilauge (B. **26**, R. 96). **β-Dimethylamidopropionsäuremethylester** $(CH_3)_2NCH_2CH_2COOCH_3$, Kp. 154°, aus β-Jodpropionester und Dimethylamin, lagert sich beim Erhitzen z. Th. um in das isomere **β-Trimethylpropiobetaïn** $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2CH_2\overset{-}{C}OO$, das sich seinerseits beim Schmelzen in acrylsaures Trimethylamin $CH_2{:}CHCOONH(CH_3)_3$ umlagert (B. **35**, 584). **β-Amidobuttersäure** $CH_3CH(NH_2)CH_2CO_2H$ (?) durch Erhitzen von Crotonsäure mit Ammoniak (B. **21**, R. 523). **β-Amidoisovaleriansäure** $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2CO_2H$, durch Reduction der entsprechenden Nitrosäure (S. 407).

γ-, δ-, ε- und ζ-Amidocarbonsäuren.

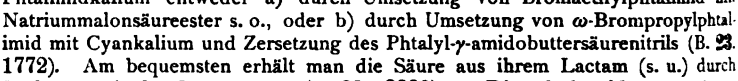
Die wichtigste Eigenschaft der γ- und δ-, sowie auch einiger höheren Amidocarbonsäuren ist die Fähigkeit, beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser cyclische einfache Säureamide oder Lactame zu bilden (S. 419).

Einige dieser Säuren sind durch Oxydation von Piperidinabkömmlingen erhalten worden (Schotten). Eine allgemeine synthetische Methode wird durch das Phtalimidkalium vermittelt, aus dem zunächst mit Aethylenbromid, beziehungsweise Trimethylenbromid das ω-Bromaethylphtalimid und das ω-Brompropylphtalimid dargestellt werden (Gabriel). Diese Verbindungen werden bekanntlich auch zur Darstellung der Oxalkylamine benutzt (S. 355). Um mit ihrer Hilfe γ- beziehungsweise δ-Amidocarbonsäuren darzustellen, bringt man sie mit Natriummalonsäure- und Natriumalkylmalonsäureestern in Doppelzersetzung und spaltet die entstandenen Condensationsproducte durch Erhitzen mit Salzsäure in Phtalsäure, γ- oder δ-Amidocarbonsäurechlorhydrat, CO_2 und C_2H_5OH (B. **24**, 2450):



Aehnlich wurde von ε-Bromamylphtalimid ausgehend über den ε-Phtalimidoamylmalonsäureester die ζ-Aminoheptylsäure erhalten (B. **35**, 1367).

Eine allgemeine Methode zur Darstellung von δ-, ε- und ζ-Amidocarbonsäuren beziehungsweise deren Lactamen ist die Umlagerung der Oxime cyclischer Ketone, der Penta-, Hexa- und Heptamethylenketonoxime (s. Bd. II). Diese Oxime werden durch conc. Schwefelsäure (vgl. Beckmann'sche Umlagerung S. 250) in *Isoxime* oder Lactame umgewandelt, welche zu den entsprechenden Amidosäuren aufgespalten werden können (Wallach, A. **312**, 171):



γ-Amidobuttersäure, *Piperidinsäure* $NH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$ schmilzt bei 86° unter Abspaltung von H_2O, entsteht 1. durch Oxydation von Piperidylurethan $CH_2<CH_2CH_2>N.CO_2C_2H_5$ mit Salpetersäure (B. **16**, 644). 2. Mittels Phtalimidkalium entweder a) durch Umsetzung von Bromaethylphtalimid mit Natriummalonsäureester s. o., oder b) durch Umsetzung von ω-Brompropylphtalimid mit Cyankalium und Zersetzung des Phtalyl-γ-amidobuttersäurenitrils (B. **23**, 1772). Am bequemsten erhält man die Säure aus ihrem Lactam (s. u.) durch Spaltung mittelst Barytwasser (B. **33**, 2230). **γ-Dimethylamidobuttersäuremethylester** $(CH_3)_2N[CH_2]_3COOCH_3$, Kp. 172°, aus γ-Chlorbuttersäureester mit Dimethylamin, zersetzt sich beim Erhitzen in Butyrolacton und Trimethylamin. Dieselbe Zersetzung erleidet das isomere **γ-Trimethylbutyrobetaïn** $(CH_3)_3\overset{+}{N}[CH_2]_3COO$, welches durch erschöpfende Methylirung von Butyrolactam (s. u.) in alkalischer Lösung erhalten wurde (B. **35**, 617).

γ-Amidovaleriansäure $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CO_2H$, F. 193°, entsteht durch Reduction der Phenylhydrazinlaevulinsäure mit Natriumamalgam (B. **27**, 2313). — Beide γ-Amidosäuren gehen beim Erhitzen in die Lactame über.

δ-Amido-n-valeriansäure, *Homopiperidinsäure* $NH_2(CH_2)_4CO_2H$, F. 158°, findet sich unter den Producten der Fäulniss von Fibrin, Fleisch und Leim (B. **31**, 776). Die Benzoylverbindung dieser Säure und die **Sulfo-δ-amidovaleriansäure** $SO_2[NH(CH_2)_4CO_2H]_2$, F. 163°, entstehen bei der Oxydation von Benzoylpiperidin $CH_2<CH_2CH_2>NCOC_6H_5$ und von Sulfopiperidin mit MnO_4K (B. **21**, 2240), die Säure aus Phtalimidopropylmalonsäurediaethylester (B. **23**, 1769). Auf die letztere Weise wurden **α-Methyl-δ-amido-n-valeriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CO_2H$, F. 168°; **α-Aethyl-δ-amido-n-valeriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(C_2H_5)CO_2H$, F. 200—200,5°; **α-Propyl-δ-amido-n-valeriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(C_3H_7)CO_2H$, F. 186°, dargestellt (B. **24**, 2444). Eine isomere (β- oder γ-) **Methyl-δ-amido-n-valeriansäure,** F. 134° u. Z., entsteht aus ihrem Lactam (s. u. und A. **312**, 185).

δ-Amido-n-octansäure, *Homoconiinsäure* $C_3H_7.CH(NH_2)[CH_2]_3CO_2H$, F. 158°. Die Benzoylverbindung dieser Säure entsteht bei der Oxydation von Benzoylconiin mit MnO_4K (B. **19**, 502).

ε-Amidocapronsäure, $NH_2.[CH_2]_5CO_2H$, F. 202°, wird aus Phtalimidobutylmalonester oder aus ihrem Lactam, dem Hexamethylenketonisoxim, gewonnen. Ebenso sind aus ihren Lactamen verschiedene **Methyl-ε-amidocapronsäuren** und **Methylisopropyl-ε-amidocapronsäuren** dargestellt worden.

ζ-Amido-n-heptylsäure $NH_2[CH_2]_6COOH$, F. 187° u. Z., wird ebenfalls aus ihrem Lactam, dem Isosuberonoxim (s. u.) oder aus Phtalimidoamylmalonester bereitet. Liefert beim Erhitzen nicht mehr ein einfaches Lactam (B. **85**, 1369).

γ-, δ-, ε- und ζ-Lactame: cyclische Amide der γ-, δ-, ε- und ζ-Amidocarbonsäuren.

Diese Verbindungen entstehen aus den γ-, δ- und ε-Amidosäuren beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt unter Abspaltung von Wasser durch intramoleculare Condensation. Einige sind durch Reduction von Imiden und von Anilchloriden zweibasischer Säuren, wie Succinimid und Dichlormaleïnanilchlorid erhalten worden. Ueber die Bildung von δ-, ε- und ζ-Lactamen durch Umlagerung von Oximen cyclischer Polymethylenketone s. S. 418. Die Lactame entsprechen den Lactonen, woran ihr Name erinnern soll. Es sind cyclische Säureamide. Wie die Lactone mit Alkalilauge in die Salze der Oxysäuren übergehen, so liefern die Lactame beim Erwärmen mit Alkalien oder Säuren Salze der Amidosäuren, aus denen sie durch Erhitzen entstanden.

Ferner stehen die γ- und δ-Lactame zu den Imiden der γ- und δ-Alkylendiamine in einem ähnlichen Verhältniss wie die Lactone zu den Oxyden der γ- und δ-Glycole (S. 398). Folgende Gegenüberstellung veranschaulicht diese Beziehungen:

CH_2CH_2OH CH_2CH_2OH Tetramethylenglycol	$CH_2CH_2NH_2$ $CH_2CH_2NH_2$ Tetramethylendiamin	$CH_2{<}^{CH_2CH_2OH}_{CH_2CH_2OH}$ Pentamethylenglycol	$CH_2{<}^{CH_2CH_2NH_2}_{CH_2CH_2NH_2}$ Pentamethylendiamin
$CH_2CH_2{>}O$ CH_2CH_2 Tetramethylenoxyd, Tetrahydrofurfuran	$CH_2CH_2{>}NH$ CH_2CH_2 Tetramethylenimid, Tetrahydropyrrol	$CH_2{<}^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}{>}O$ Pentamethylenoxyd	$CH_2{<}^{CH_2CH_2}_{CH_2CH_2}{>}NH$ Pentamethylenimid, Piperidin
$CH_2CO{>}O$ CH_2CH_2 γ-Butyrolacton	$CH_2CO{>}NH$ CH_2CH_2 γ-Butyrolactam α-Pyrrolidon	$CH_2{<}^{CH_2CO}_{CH_2CH_2}{>}O$ δ-Valerolacton	$CH_2{<}^{CH_2CO}_{CH_2CH_2}{>}NH$ δ-Valerolactam, α-Piperidon.

γ-Lactame: **γ-Butyrolactam,** *α-Pyrrolidon* $CH_2CO{>}NH$ CH_2CH_2, F. 25°, Kp. 250°, verbindet sich mit Wasser zu einem bei 35° schmelzenden Hydrat

$C_4H_7ON + H_2O$. Es wird am besten aus Succinimid durch electrolytische Reduction dargestellt (B. **33**, 2224). Ebenso gewinnt man aus Isopropylsuccinimid **Isopropylpyrrolidon** $C_4H_6ON.C_3H_7$, Kp. 222°, aus Succinanil **n-Phenylbutyrolactam** $C_4H_6ON.C_6H_5$, das auch durch Reduction von Dichlormaleïnanildichlorid entsteht (A. **295**, 27). **Acetylpyrrolidon** $C_4H_6ON.COCH_3$, Kp. 231°, entsteht aus Pyrrolidon mit Essigsäureanhydrid. **γ-Valerolactam, δ-Methylpyrrolidon** $\begin{matrix}CH_2—CH(CH_3)\\ CH_2———CO\end{matrix}>NH$, F. 37°, unzersetzt destillirbar, geht durch Reduction mit Natrium und Amylalkohol in α Methylpyrrolidin über (S. 362) (B. **22**, 1860, 2364, 3338; **23**, 708). **ββ-Dimethylpyrrolidon, αα-Dimethylbutyrolactam** $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ C(CH_3)_2.CO\end{matrix}>NH$, F. 66°, Kp. 237° (C. 1899 I, 874).

δ-Lactame: δ-Valerolactam, *α-Ketopiperidin, α-Oxopiperidin, α-Piperidon* $CH_2<\begin{matrix}CH_2CO\\ CH_2CH_2\end{matrix}>NH$, F. 39—40°, Kp. 256°, wird u. a. durch Isomerisation von Cyclopentanonoxim erhalten (A. **312**, 179). **α-Methyl-δ-valerolactam,** *β-Methylpiperidon* $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3).CO\\ CH_2———CH_2\end{matrix}>NH$, F. 55°. Isomer damit ist das aus β-Methylcyclopentanonoxim entstehende **β- oder γ-Methylpiperidon**, F. 87° (A. **312**, 186). **α-Aethyl-δ-valerolactam,** *β-Aethylpiperidon* $CH_2<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO\\ CH_2———CH_2\end{matrix}>NH$, F. 68°, $Kp._{42}$ 141° (B. **23**, 3694). **α-Propyl-δ-valerolactam,** *β-Propylpiperidon* $CH_2<\begin{matrix}CH(C_3H_7)CO\\ CH_2———CH_2\end{matrix}>NH$, F. 59°, Kp. 274°. **δ-n-Octanolactam,** *Homoconiinsäurelactam* $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\ CH_2.CH———C_3H_7\end{matrix}>NH$, F. 84°.

Während die Amidosäuren nicht giftig sind, liegen in ihren γ- und δ-Lactamen strychninähnliche, heftige Rückenmarks- oder Krampfgifte vor. Wir werden den Verbindungen wieder begegnen als Tetrahydropyrrol- und Piperidinabkömmlingen bei den Pyrrolverbindungen und den Pyridinverbindungen (Band II).

ε-Caprolactam $\begin{matrix}CH_2.CH_2.CO\\ CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>NH$, F. 69°, durch Umlagerung von Cylcohexanonoxim (A. **312**, 187) oder aus ε-Amidocapronsäure (S. **419**) erhalten. ist ein Nervengift. Durch Umlagerung von β-Methylcyclohexanonoxim und von den Oximen der Terpenketone Menthon und Tetrahydrocarvon erhält man zwei **Methyl-ε-caprolactame**, F. 69° und 105°, und zwei isomere **Methylisopropyl-ε-caprolactame** *(Menthonisoxim* und *Tetrahydrocarvonisoxim)*, F. 120° und 104° (A. **312**, 197, 203).

ξ-Heptolactam $\begin{matrix}CH_2.CH_2—CH_2.NH\\ CH_2.CH_2—CH_2.CO\end{matrix}$, F. 25°, $Kp._8$ 156°, aus Heptamethylenketonoxim oder Suberonoxim, gibt durch Spaltung ξ-Amidoheptylsäure (S. 419), die durch Erwärmen mit salpetriger Säure in ε-ξ-Heptylensäure übergeführt wird (A. **312**, 205).

11. Nitraminfettsäuren. Die **Nitraminessigsäure** $CO_2H.CH_2NH.NO_2$ (?), F. 103°, wird durch Verseifung ihres bei 24° schmelzenden Aethylesters erhalten, der sich bei der Behandlung des Nitrourethanessigesters $CO_2C_2H_5.N(NO_2)CH_2CO_2C_2H_5$ mit Ammoniak bildet (B. **29**, 1682).

12. Isonitraminfettsäuren entstehen in Form ihrer Natriumsalze, wenn Natriumisonitraminacetessigester (s. d.) und Natriumisonitraminmonalkyl-

acetessigester oder die explosiven Dinitrosoverbindungen von Hydrazofettsäuren, wie Hydrazoisobuttersäure (s. u.), mit Alkalien behandelt werden (B. **29**, 667; A. **300**, 64). Mit verdünnten Mineralsäuren gehen die Isonitraminfettsäuren in Amidoxylfettsäuren (S. 407) über, durch saure Reductionsmittel in Aminofettsäuren, durch alkalische Reductionsmittel in Diazosäuren (S. 427) und Hydrazinosäuren (s. u.). **Isonitraminessigsäure** $CO_2H.CH_2N<^{NO}_{OH}$, syrupöse Flüssigkeit, und **Isonitraminisobuttersäure** $(CH_3)_2C<^{N(OH).NO}_{CO_2H}$, F. 94°, bilden schwer lösliche Bleisalze (A. **300**, 59).

13 a) **Hydrazinofettsäuren** entstehen aus Isonitraminfettsäuren neben Diazosäuren durch alkalische Reductionsmittel; ihre Carbamidabkömmlinge werden in Form der Nitrile aus den Ketonsemicarbaziden durch Blausäureanlagerung erhalten. **Hydrazinoessigsäure** $NH_2NH.CH_2.CO_2H$ schmilzt bei 152° unter Zersetzung (B. **31**, 164); vgl. auch Amidohydantoïnsäureester und Carbonamidohydrazoessigester. **α-Hydrazinopropionsäure,** ***Amidoalanin*** $NH_2.NH.CH(CH_3)CO_2H$, F. 180°, aus α-Isonitraminpropionsäure (B. **29**, 670), und aus dem Blausäureadditionsproduct von Acetaldehydsemicarbazon (A. **303**, 79). **α-Hydrazinoisobuttersäure** $NH_2.NH.C(CH_3)_2CO_2H$ schmilzt bei 237° unter Zersetzung. Sie entsteht aus ihrer Benzalverbindung durch Wasserdampf. Zur Gewinnung der Benzalverbindung geht man vom Acetonsemicarbazid $NH_2CO.NH.N=C(CH_3)_2$ aus, führt es mit Blausäure in das Carbonamidhydrazinoisobutyronitril über, zersetzt dieses mit Salzsäure und versetzt mit Benzaldehyd (A. **290**, 15).

s.-**Phenylhydrazinoessigsäure** $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$, F. 158°, entsteht durch vorsichtige Reduction der Phenylhydrazonglyoxylsäure und aus Phenylhydrazin mit Chloressigsäure (B. **28**, 1230). as-**Phenylhydrazinoessigsäure** $C_6H_5N(NH_2).CH_2.CO_2H$ schmilzt bei 167° unter Zers. (B. **28**, 1226).

13 b) **Hydrazofettsäuren.** Behandelt man eine Hydrazinofettsäure mit Aceton und Cyankali, so entsteht eine Hydrazonitrilsäure, aus α-Hydrazinoisobuttersäure (s. o.): **Hydrazo-isobutyronitrilsäure** $(CH_3)_2C<^{NH—NH}_{CO_2H\ CN}>C(CH_3)_2$ F. 100°. Lässt man Hydrazinsulfat (1 Mol.), Aceton (2 Mol.) und Cyankalium (2 Mol.) aufeinander einwirken, so entsteht das **Hydrazo-isobutyronitril** $(CH_3)_2C<^{NH—NH}_{CN\ \ CN}>C(CH_3)_2$, F. 92°. Beide Nitrile geben mit Salzsäure: **Hydrazoisobuttersäure** $(CH_3)_2C<^{NH———NH}_{CO_2H\ \ CO_2H}>C(CH_3)_2$, F. 223°. Ihre Dinitrosoverbindung zerfällt mit Alkalien in Isonitraminisobuttersäure (s. o.), α-Oxyisobuttersäure und Stickstoff (A. **300**, 59).

14. Azofettsäuren. Durch Oxydation mit Bromwasser entstehen aus Hydrazoestern und Hydrazonitrilen die entsprechenden Azoverbindungen. **Azoisobutyronitril** $(CH_3)_2C<^{N—N}_{CN\ CN}>C(CH_3)_2$, F. 105°, geht durch Erhitzen für sich oder besser mit heissem Wasser in Tetramethylbernsteinsäurenitril über (A. **290**, 1).

B. Ungesättigte Oxysäuren, Oxyolefincarbonsäuren.

α-Oxyolefincarbonsäuren werden aus ihren Nitrilen, den Additionsproducten von Blausäure an Olefinaldehyde durch kalte Salzsäure erhalten.

Vinylglycolsäure CH_2:CHCH(OH)COOH, F. 33°, Kp. 129°, aus ihrem Nitril, dem ***Acroleïncyanhydrin***, $Kp_{.17}$ 94°, oder dem Amid, F. 81°, $Kp_{.21}$

155—158°, wird durch Erhitzen mit Säuren z. Th. in eine α-Ketonsäure, die Propionylameisensäure $CH_3CH_2COCOOH$ umgelagert. Dieselbe Säure entsteht neben verschiedenen Condensationsproducten aus der Vinylglycolsäure mit Alkalien (Rec. trav. chim. **21**, 209).

Propenylglycolsäure, *α-Oxypentensäure* $CH_3CH{:}CHCH(OH)COOH$, aus Crotonaldehydcyanhydrin, wird durch Kochen mit verdünnter Säure glatt in eine γ-Ketonsäure, die Laevulinsäure, umgelagert: $CH_3CH{:}CHCH(OH)COOH \rightarrow CH_3COCH_2.CH_2COOH$ (Fittig B. **29**, 2582).

α-Aethoxyacrylsäure $CH_2{:}C(OC_2H_5).CO_2H$, F. 62° entsteht aus ihrem Aethylester Kp. 180° (vgl. Acetal des Brenztraubensäureesters) durch Verseifung (B. **31**, 1020).

β-Oxyolefincarbonsäuren. Als ungesättigte β-Oxysäureester hat man die Oxymethylenessigester, früher Formylessigester genannt, zu betrachten (vgl. Oxymethylenaceton S. 369). *β-Oxyacrylsäureester, Formylessigsäureester, Oxymethylenessigester* $HO.CH{=}CH.CO_2R$ (frühere Formel $CHO.CH_2CO_2R$), werden in Form von Natriumverbindungen $NaOCH{:}CH.COOR$ durch Condensation von Ameisensäureester mit Essigestern in Benzol- oder Aetherlösung mittelst Natrium erhalten. Die freien Ester condensiren sich sehr leicht z. Th. zu *Formylglutaconsäureestern* $CH(OH){:}C(CO_2R)CH{:}CH(CO_2R)$, z. Th. zu *Trimesinsäureestern* oder Benzol-[1, 3, 5]-tricarbonsäureestern $C_6H_3.CO_2R)_3$. Die Natriumverbindung des β-Oxyacrylsäureesters liefert mit Acetylchlorid ein Acetat $CH(OCOCH_3){=}CH.CO_2C_2H_5$, Kp.$_{46}$ 126°, das mit Brom in das **Acetat** des **αβ-Dibrom-β-oxypropionsäureesters** $CH_3CO.OCHBr.CHBrCO_2C_2H_5$, Kp.$_{34}$ 154° übergeht. Hieraus folgt die Constitution des Acetates (B. **25**, **1040**). Mit Nitrobenzoylchlorid werden 2 stereoisomere Nitrobenzoate des Oxymethylenessigesters erhalten (A. **316**, 18). Mit conc. SO_4H_2 geht die Formylessigsäure in *Cumalinsäure* (s. d.) über. **β-Aethoxyacrylsäure** $CH(OC_2H_5){:}CH.CO_2H$ (?), F. 110° (B. **31**, 1020). **α-Oxymethylenpropionsäure-, Methylformylessigsäureester** $HO.CH{=}C(CH_3)CO_2C_2H_5$. Kp. 160—162°. **Acetat,** Kp.$_{48}$ 132° (A. **316**, 333). **β-Oxyisocrotonsäure** $CH_3.C(OH){=}CHCO_2H$ ist nicht bekannt, wohl aber kennt man die entsprechende Ketoform, die Acetessigsäure (S. 435). Als Abkömmlinge der β-Oxycrotonsäure sind folgende Körper aufzufassen: **β-Methoxy(trans)isocrotonsäure** $CH_3C(OCH_3){:}CH.CO_2H$, F. 128,5° aus β-Chlorisocrotonsäure (S. 324) und Natriummethylat (A. **219**, 344). **β-Methoxy(trans)-isocrotonsäureaethylester,** Kp. 178° aus β-Chlorisocrotonsäureaethylester mit Natriummethylat (A. **256**, 207). **β-Methoxy(cis)-isocrotonsäureaethylester,** Kp. 188°, aus Acetessigester und Diazomethan in Aether. Beide Ester geben verseift dieselbe β-Methoxy(trans)isocrotonsäure (B. **28**, 1626). **β-Aethoxy-isocrotonsäureaethylester** $CH_3C(OC_2H_5){=}CH.CO_2C_2H_5$, F. 30°, Kp. 195° entsteht auch, wenn man auf ein Gemisch von Acetessigester und Orthoameisenester Acetylchlorid einwirken lässt (B. **26**, 2729), oder das Acetal des Acetessigesters unter gewöhnlichem Druck destillirt (B. **29**, **1005**). Durch Verseifung wird daraus die freie Säure erhalten, die durch Abspaltung von CO_2 den Isopropenylaethylaether gibt (S. 153).

β-Oxycrotonsäurederivate entstehen ferner aus Natriumacetessigester beim Behandeln mit $Cl.COOC_2H_5$, CH_3COCl und C_6H_5COCl s. S. 441: **β-Carbaethoxyl-oxycrotonsäureester** $CH_3.C(OCO_2C_2H_5){=}CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{14}$ 131° (B. **25**, 1760). **β-Acetyl-oxycrotonsäureester** $CH_3.C(OCOCH_3){=}CH.CO_2C_2H_5$, Kp.$_{12}$ 98°; Methylester Kp.$_{17}$ 95° (B. **33**, 3781). **β-Butyryl-oxycrotonsäureester** Kp.$_{10}$ 105° (C. 1901 I, 882). **β-Benzoyl-oxycrotonsäureester** $CH_3C(OCOC_6H_5){=}CHCO_2C_2H_5$, F. 43°. Im Gegensatz zu den Isomeren, bei denen die drei Säureradicale an dem α-Kohlenstoffatom stehen, lösen sich diese

Derivate des β-Oxycrotonsäureesters nicht in Alkalien. Sie werden durch Alkoholate in Acetessigester zurückverwandelt und addiren bei niederer Temperatur Brom. Ihre Bildung aus Natriumacetessigester spricht für die Formel $CH_3C(ONa)=CH.CO_2C_2H_5$ des letzteren (S. 435, 441).

γ- und **δ-Oxyolefincarbonsäuren** sind in Form ihrer Lactone bekannt, von denen einige durch Destillation von γ-Ketonsäuren erhalten wurden.

Butenlacton $CH:CH.CH_2COO$ entsteht bei der Destillation des von der Vinylessigsäure (S. 326) aus gewonnenen β-Oxybutyrolactons (B. **35**, 942).

α-Angelicalacton $CH_3C=CH.CH_2COO$, F. 18°, Kp. 167° und **β-Angelicalacton** $CH_3CH.CH:CH.COO$, $Kp._{25}$ 83°, entstehen aus Laevulinsäure und Acetyllaevulinsäure. Das α-Lacton lässt sich auf verschiedenen Wegen in das β-Lacton umwandeln; die Umwandlung ist aber z. Th. rückläufig. Das α-Lacton vermag sich im Gegensatz zum β-Lacton vermöge seiner α-ständigen CH_2-Gruppe mit Aldehyden zu condensiren (A. **319**, 180).

Parasorbinsäure oder **Sorbinöl** $CH_3.CH_2CH.CH=CH.COO$ oder $CH_3CH.CH_2CH=CH.COO$, Kp. 221°, findet sich im Saft der reifen und unreifen Vogelbeeren *(Sorbus aucuparia)* neben Aepfelsäure. Sie ist optisch activ: $[\alpha]j = +40{,}8$, und wirkt energisch emetisch. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure geht sie in Sorbinsäure (S. 333) über (B. **27**, 344).

Aus Mesitonsäure (S. 446) entsteht das **α-Dimethyl-α-angelicalacton** F. 24°, Kp. 167°.

Diolefin-δ-Lactone sind aus der *Cumalinsäure* und der *Isodehydracetsäure* (s. d.) durch Abspaltung von CO_2 erhalten worden: **Cumalin** $CH=CH-CH=CH.COO$, F. +5°, $Kp._{30}$ 120°, riecht cumarinartig (A. **264**, 293). **Mesitenlacton,** *βδ-Dimethylcumalin* $CH_3C=CH-C(CH_3)=CH.COO$, F. 51,5°, Kp. 245°. Durch Erhitzen mit NH_3 geht es in das entsprechende Lactam, das sog. Pseudolutidostyril, *Mesitenlactam* (S. 424) über.

Ricinusölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ ist eine Oxyolefincarbonsäure, s. S. 330.

Nitro- und Amidoolefincarbonsäuren.

α-Nitrodimethylacrylsäure $(CH_3)_2C:C(NO_2)COOH$; ihr Aethylester' $Kp._{24}$ 121°, entsteht beim Nitriren von Dimethylacrylsäureester (S. 327) mit rauch. Salpetersäure; er wird durch alkoholisches Kali in das Kaliumsalz eines isomeren Nitrosäureesters $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup\!\!C.CH(NO_2)COOC_2H_5$ umgelagert, durch Ammoniak aber in Aceton und Nitroessigester (S. 407) gespalten, durch Reduktion mit Aluminiumamalgam liefert der Nitrodimethylacrylsäureester:

α-Amidodimethylacrylsäureester $(CH_3)_2C:C(NH_2)COOC_2H_5$, $Kp._{18}$ 94°, der durch Spaltung mit Salzsäure in Dimethylbrenztraubensäure (S. 432) übergeführt wird.

β-Amido- und β-Hydrazidoolefincarbonsäuren: Ester ungesättigter β-Amidosäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak oder Aminen (B. **18**, 619; **25**, 777) auf Acetessigester und Monoalkylacetessigester.

β-Amidocrotonsäureester $CH_3C(NH_2)=CH.CO_2C_2H_5$, ist in einer bei 20° und in einer bei 24° schmelzenden Modification bekannt (B. **32**, 853), entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetessigester, sowie auf β-Chlorantikrotonsäureester (B. **28**, R. 927) und geht beim Behandeln mit wässeriger Salzsäure wieder in Acetessigester über (A. **236**, 292); mit trockener Salzsäure entsteht ein Salz, welches sich bei 130° in NH_4Cl und den Ester einer ungesättigten

δ-Lactamcarbonsäure, der Pseudolutidostyrilcarbonsäure (Bd. II), umsetzt (B. **20**, 445; A. **259**, 172). Ueber die Einwirkung von Hitze auf den freien Ester s. B. **28**, R. 603. Mit ClONa und BrONa entstehen Brom- und Chloraminocrotonsäureester $CH_3C(NHX):CHCO_2R$, die durch Behandlung mit Säuren unter Umlagerung und Abspaltung von Ammoniak in α-Chlor- und Bromacetessigester $CH_3CO.CHX.CO_2R$ (S. 443) übergeführt werden (A. **318**, 371).

Diese β-Amidocrotonsäure-Abkömmlinge zeigen keine Neigung zur Bildung einfacher cyclischer β-Lactame, sondern bei der Condensation entstehen meist unter Mitwirkung zweier Molecüle verwickelter zusammengesetzte Verbindungen. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse, sobald man statt des Ammoniaks und der Ammoniakbasen das *Hydrazin* und *Phenylhydrazin* auf Acetessigester einwirken lässt. Die Neigung der primär entstehenden β-Hydrazidocrotonsäure-Abkömmlinge zur Lactambildung unter Abspaltung von Alkohol ist sehr gross. Die so entstehenden Verbindungen hat man Pyrazolonderivate genannt. Zu dieser Körperklasse gehört das *Antipyrin* (Bd. II). Wollte man für diejenigen Lactame, bei denen der Lactamstickstoff mit einem zweiten Stickstoffatom verbunden ist, einen besonderen Namen einführen, so könnte man sie als Lactazame bezeichnen.

So geht der β-Hydrazidocrotonsäureester unter Abspaltung von Alkohol leicht in das entsprechende Lactazam, das 3-Methylpyrazolon über (vgl. übrigens Bd. II):

$$\begin{matrix} CH_3C{:}CH.COOC_2H_5 \\ \dot{N}H{-}NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3.C{:}CH.CO \\ \dot{N}H{-}\dot{N}H \end{matrix}$$

δ-Diolefinlactame: α-Pyridon, δ-*Amino-pentadiënsäurelactam* $CH\left\langle\begin{matrix}CH{-}{-}CO\\CH{=}{-}CH\end{matrix}\right\rangle NH$, F. 106°, entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Cumalinsäure durch Abspaltung von CO_2 (B. **18**, 317). Es kann in das geruchlose **Aethylimid** $CH\left\langle\begin{matrix}CH{-}CO\\CH{=}CH\end{matrix}\right\rangle N.C_2H_5$, Kp. 258°, und in das nach Pyridin riechende **α-Aethoxypyridin** $CH\left\langle\begin{matrix}CH{-}C(OC_2H_5)\\CH{=}{=}{=}CH\end{matrix}\right\rangle N$, Kp. 156°, übergeführt werden (B. **24**, 3144; vgl. Bd. II).

Pseudolutidostyril, [3,5]-*Dimethyl-α-pyridon, Mesitenlactam* $CH_3C\left\langle\begin{matrix}CH{-}{-}CO\\CH{=}C(CH_3)\end{matrix}\right\rangle NH$, F. 180°, Kp. 305°, entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Mesitenlacton und aus den beiden Monocarbonsäuren dieses Lactams durch Abspaltung von CO_2 (A. **259**, 168).

8. Aldehydsäuren.

Als Aldehydsäuren bezeichnet man Verbindungen, welche neben den Eigenschaften einer Carbonsäure zugleich die Eigenschaften eines Aldehydes zeigen. Die einfachste derartige Säure ist die Ameisensäure (S. 259), die andrerseits auch als das erste Glied der homologen Reihe der gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren aufgefasst werden kann und sammt ihren Abkömmlingen unter wiederholter Betonung ihres aldehydischen Charakters vor der Essigsäure und ihren höheren Homologen abgehandelt wurde. Die bekannteste Aldehydcarbonsäure, die Verbindung

der Aldehydogruppe CHO mit der Carboxylgruppe COOH ist die Glyoxylsäure, eines der Oxydationsproducte des Aethylenglycols.

Glyoxylsäure, *Glyoxalsäure [Aethanalsäure]* $(HO)_2CH.CO_2H$, wurde 1856 von Debus unter den Oxydationsproducten des Alkohols mit Salpetersäure aufgefunden. Sie kommt in den unreifen Stachelbeeren vor. Wie das Chloralhydrat als Trichloraethylidenglycol $CCl_3CH(OH)_2$, ist die krystallisirte Glyoxylsäure als das der Aldehydosäure $CHO.CO_2H$ entsprechende Glycol aufzufassen. Von der Dihydroxylformel der Glyoxylsäure lassen sich auch die Salze ableiten, man kann sie daher als Dioxyessigsäure bezeichnen. Wie das Chloralhydrat, so verhält sich andrerseits auch die Glyoxylsäure in vielen Reactionen wie ein wahrer Aldehyd (B. **25**, 3425).

Bildungsweisen. Die Glyoxylsäure entsteht 1. durch Oxydation von Alkohol (B. **27**, R. 312), Aldehyd und Glycol neben *Glyoxal* (S. 371) und *Glycolsäure* (S. 388); 2. durch Erhitzen von Dichlor- oder Dibromessigsäure mit Wasser auf 230° (B. **25**, 714). 3. Durch Kochen von dichloressigsaurem Silber mit Wasser (B. **14**, 578). 4. Man stellt sie am besten aus Dichloressigsäure dar, die zunächst durch Kochen mit Kaliumacetat in Diacetyldioxyessigsäure $(CH_3COO)_2CHCOOH$ umgewandelt wird; aus letzterer entsteht die Glyoxylsäure durch Kochen mit Wasser (A. **311**, 129). Bildung aus Hydraziessigsäure s. S. 428.

Eigenschaften. Sie bildet eine dicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen über Schwefelsäure in rhombischen Prismen, von der Formel $C_2H_4O_4$ (s. o.) krystallisirt. Mit Wasserdampf ist sie unzersetzt destillirbar.

Salze. Ihre Salze enthalten sämmtlich Krystallwasser, das erst beim Trocknen bei 105—110° entweicht. Das **Calciumglyoxalat** $(C_2HO_3)_2Ca + 2H_2O$ ist schwer löslich (A. **317**, 147).

Verhalten. Die Glyoxylsäure verhält sich wie ein Aldehyd gegen ammoniakalische Silberlösung (S. 216), Alkalidisulfit (S. 218), Hydroxylamin, Phenylhydrazin (B. **17**, 577), Thiophenol und Salzsäure (B. **25**, 3426). Durch Oxydation geht sie in *Oxalsäure*, durch Reduction in *Glycolsäure* und *Traubensäure* $CO_2H.CH(OH).CH(OH).COOH$ über. Beim Kochen mit Kalilauge wird sie in Glycolsäure und Oxalsäure umgewandelt (B. **13**, 1931): Es verläuft die Reaction extramolecular, die sich bei der Umwandlung des Glyoxals in Glycolsäure unter den gleichen Bedingungen intramolecular vollzieht:

$$2\begin{matrix}COOH\\ \dot{C}HO\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}COOH\\ \dot{C}H_2OH\end{matrix} + \begin{matrix}COOH\\ \dot{C}OOH\end{matrix}.$$

Die Bildung von Glycolsäure und Traubensäure erfolgt auch beim Zusammenwirken der Glyoxylsäure mit CNH-Säure und Salzsäure. Umsetzung der Glyoxylsäure mit Harnstoff in Allantoïn s. d.

Formylessigsäure, *Halbaldehyd der Malonsäure*, $CHO.CH_2.COOH$ scheint sich beim Verseifen seines Acetals, der **Diaethoxypropionsäure** $(C_2H_5O)_2CHCOOH$ (Aethylester, Kp. 193°) zu bilden, die durch Oxydation des β-Oxypropionacetals (S. 364) entsteht (B. **33**, 2760). Als Formylessigester wird auch der Oxymethylenessigester bezeichnet, der als Abkömmling einer β-Oxyolefincarbonsäure bereits S. 422 behandelt wurde.

β-Aldehydopropionsäure, β-*Formylpropionsäure* $CHO.CH_2CH_2.CO_2H$ bräunliche, in Wasser lösliche Flüssigkeit, entsteht aus Acetalmalonsäure $(C_2H_5O)_2CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$ beim Erhitzen mit Wasser auf 190°. Sie gibt mit Natronlauge eingedampft kleine Mengen Terephtalsäure (Bd. II); vgl. auch Butyrolacton. Von ihrem Nitril leitet sich das **β-Cyanpropionacetal** $CNCH_2CH_2CH(OC_2H_5)_2$, Kp.$_{45}$ 106°, ab, das Umsetzungsproduct von β-Chlorpropionacetal mit CNK (B. **34**, 1924). **β-Aldehydoisobuttersäure**, β-*Formylisobuttersäure* $CHO.CH_2.CH(CH_3).CO_2H$ (C. 1899 I, 557).

δ-Aldehydo-γ-methylvaleriansäure, δ-*Formyl-γ-methylvaleriansäure* $CHO.CH_2.CH(CH_3)CH_2CH_2COOH$, Kp.$_{12}$ 154°. Ihr Acetal wird durch Oxydation von Citronellalacetal (S. 238) mit Permanganat erhalten (B. **34**, 1498).

Aldehydolefincarbonsäuren: In den Einwirkungsproducten von Chlor und Brom (B. **32**, 2084) auf Brenzschleimsäure (Bd. II), der **Mucochlorsäure**, dem Halbaldehyd der Dichlormaleïnsäure $CHO.CCl{=}CCl.CO_2H$, F. 125° und der **Mucobromsäure** $CHO.CBr{=}CBr.CO_2H$, F. 122° (B. **28**, 1886) liegen wahrscheinlich Substitutionsproducte der bis jetzt nicht bekannten Säure: $CHO.CH{=}CH.CO_2H$ vor (Beilstein, L. Jackson und Hill). Uebrigens ist für diese Säuren auch folgende Constitutionsformel vorgeschlagen worden: $\begin{matrix} XC.CH\text{———}OH \\ X\ddot{C}.CO\rangle O \end{matrix}$ (A. **239**, 177), nach welcher dieselben als γ-Oxylactone aufzufassen sind. Die freien Säuren geben Oxime, ihre Methylester nicht (C. 1897 II, 569); (vgl. γ-Ketoncarbonsäuren). **Acetylmucobromsäure** $\begin{matrix} BrC.CH(OCOCH_3\rangle O \\ Br\ddot{C}.CO\text{————}\rangle \end{matrix}$ F. 50°.

Mucobromphenylhydrazonsäureanhydrid, *Phenyldibrompyridazon* $\begin{matrix} BrC.CO.N.C_6H_5 \\ Br\ddot{C}.CH{:}\dot{N} \end{matrix}$, F. 145°, **Dibrompyridazon** $\begin{matrix} BrC.CO.NH \\ Br\ddot{C}.CH{:}\dot{N} \end{matrix}$, F. 224°; **Mucobromoximsäureanhydrid** $\begin{matrix} BrC.CO.O \\ Br\ddot{C}.CH{:}\dot{N} \end{matrix}$, F. 125°, entstehen durch Einwirkung von Phenylhydrazin, Hydrazin und Hydroxylamin auf Mucobromsäure (B. **32**, 534).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aldehydosäuren.

Diaminoessigsäure $(NH_2)_2CHCOOH$; ein Abkömmling dieser bisher noch unbekannten Säure, der **Tetramethyldiaminoessigmethylester** $[(CH_3)_2N]_2CHCOOCH_3$, Kp.$_{12}$ 57°, wird aus Dijodessigester mit Dimethylamin gewonnen während Dibromessigester bei derselben Reaction **Oxydimethylaminoessigsäuredimethylamid** $(CH_3)_2NCH(OH)CHCON(CH_3)_2$, Kp.$_{12}$ 80°, liefert (B. **35**, 1378).

Der merkwürdigste stickstoffhaltige Abkömmling der Glyoxylsäure ist die Diazoessigsäure $N_2CH.CO_2H$. Insofern die Diazoessigsäure zwei doppelt miteinander verbundene Stickstoffatome enthält, kann man sie mit den *aromatischen Diazoverbindungen* (s. Diazobenzol) vergleichen. Allein während bei den aromatischen Diazoverbindungen die der Diazogruppe $\_N{=}N\_$ oder $=N{\equiv}N$ ver-

bleibenden Valenzen an zwei Atome gebunden sind, haften sie in der Diazoessigsäure an einem Kohlenstoffatom $\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>\!CHCO_2H$. In freiem Zustande, aus ihren Salzen durch Mineralsäuren ausgeschieden, erleidet sie sogleich Zersetzung; in ihren Estern und Amiden ist sie ziemlich beständig.

Die Natriumsalze der Diazosäuren werden durch Reduction der Isonitraminfettsäuren (S. 421) mit Natriumamalgam erhalten (W. Traube B. **29**, 667):

$$HO_2N_2CH_2CO_2H + 2H = 2H_2O + N_2{:}CH.CO_2H.$$

Die Ester der Diazosäuren entstehen durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die HCl-Salze der Amidofettsäureester (S. 411) Curtius, 1883, B. **29**, 759):

$$\underset{\text{HCl-Glycocollester}}{HCl.(H_2N)CH_2.CO_2.C_2H_5} + NO_2K = \underset{\text{Diazoessigsäureester.}}{N_2{:}CH.CO_2.C_2H_5} + KCl + 2H_2O$$

Sie bilden gelbe Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch, die sehr flüchtig sind und mit Wasserdampf oder unter vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden können. In Wasser wenig löslich, mischen sie sich mit Alkohol und Aether. Gleich dem Acetessigester sind sie schwache Säuren, indem der Wasserstoff der CHN_2-Gruppe bei der Einwirkung der wasserfreien Alkoholate durch Alkalimetalle ersetzt werden kann. Dabei tritt eine Isomerisation ein: es bilden sich die Salze eines Isodiazoessigesters der Formel $\begin{matrix}HN\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>\!CCO_2R$, der durch vorsichtiges Fällen aus den Lösungen der Salze als leicht veränderliches Oel abgeschieden wird und sich von dem echten Diazoessigester vor allem dadurch unterscheidet, dass er beim Erwärmen mit Säuren nicht Stickstoff entwickelt (s. u.), sondern in Hydrazin und Oxalsäure (s. u.) gespalten wird (B. **34**, 2506). Durch wässerige Alkalien werden die echten Diazoessigester allmählich verseift und gelöst, unter Bildung von Salzen $CHN_2.CO_2Me$, die durch Säuren sogleich unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt werden. Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen die Diazosäuren in Hydrazinosäuren über (B. **29**, 667).

Diazoessigsaures Natrium, gelb, äusserst leicht mit alkalischer Reaction in Wasser löslich (B. **34**, 2521).

Diazoessigsäure-aethylester $N_2CH.CO_2.C_2H_5$, F. -24^0, Kp. 143^0, D_{22} 1,073, explodirt heftig durch conc. Schwefelsäure, nicht aber durch Stoss oder Schlag. In der Nähe seines Kochpunktes zerfällt er in Stickstoff und Fumarsäureester. **Quecksilberdiazoessigsäureaethylester** $Hg(CN_2.CO_2C_2H_5)_2$ schmilzt bei 104^0 unter Aufschäumen; er entsteht durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd auf Diazoessigester unter Eiswasserkühlung und wird aus Aether in klaren, schwefelgelben rhombischen Krystallen erhalten. Durch conc. Ammoniak wird der Diazoessigester gleich allen Säureestern, in das Amid, **Diazoacetamid** $N_2CH.CO.NH_2$ verwandelt, das bei 114^0 unter Zersetzung schmilzt. Iso- und Pseudo-diazoacetamid s. C. 1902 I, 747. **Diazoacetonitril** $N_2CH.CN$, $Kp._{14}$ 46^0, orangegelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, riecht angenehm, an Acetonitril erinnernd und reizt die Schleimhäute. Es ent-

steht aus Amidoacetonitrilchlorhydrat (S. 413) wie Diazoessigester aus salzsaurem Glycinester (B. **31**, 2489).

Durch Reduction geht der Diazoessigester in NH_3 und Glycocoll über. Als Zwischenproduct entsteht die nur in Form ihrer Salze beständige *Hydraziessigsäure* $\begin{matrix}NH\\ \cdot\\ NH\end{matrix}\!\!>CH.CO_2H$, die durch Säuren in Hydrazin und *Glyoxylsäure* zerfällt (B. **27**, 775).

Die Diazofettsäureverbindungen sind überaus reactionsfähig, indem sie den Stickstoff abspalten, an dessen Stelle zwei einwerthige Atome oder Radicale treten.

1. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren entstehen aus den Diazofettsäureestern die Ester der *Oxyfettsäuren* (Glycolsäuren, S. 383):

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + H_2O = \underset{\text{Glycolsäureester,}}{CH_2(OH).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

eine Reaction, die zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs der Diazoverbindungen dienen kann.

2. Beim Kochen mit Alkoholen entstehen *Alkylglycolsäureester:*

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + C_2H_5.OH = \underset{\text{Aethylglycolsäureester;}}{CH_2(O.C_2H_5).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

zugleich entsteht hierbei in geringer Menge auch Aldehyd.

3. Durch Erhitzen mit organischen Säuren entstehen Säurederivate der *Glycolsäureester:*

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + \underset{\text{Essigsäure}}{C_2H_3O.OH} = \underset{\text{Acetylglycolsäureester.}}{CH_2(O.C_2H_3O).CO_2.C_2H_5} + N_2$$

4. Die Halogenwasserstoffsäuren wirken concentrirt schon in der Kälte, unter Bildung von *Halogenfettsäureestern:*

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + HCl = CH_2Cl.CO_2.C_2H_5 + N_2.$$

5. Mit den Halogenen entstehen sofort Ester von *Dihalogenfettsäuren:*

$$CHN_2.CO_2.C_2H_5 + J_2 = \underset{\text{Dijodessigsäureester.}}{CHJ_2.CO_2.C_2H_5} + N_2$$

In gleicher Weise entsteht aus Diazoacetamid $CHN_2.CO.NH_2$ (s. o.) Dijodacetamid $CHJ_2.CO.NH_2$. Die Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Diazofettkörper durch Titriren mit Jod dienen (B. **18**, 1285).

6. Mit Anilin bilden die Diazofettsäureester *Anilidofettsäureester*, wie $C_6H_5.NH.CH_2.CO_2R$.

7. Durch Reduction (mit Zinkstaub und Eisessig) werden sie in *Amidosäuren* zurückverwandelt; als Zwischenproducte entstehen zunächst die wenig beständigen *Hydrazinfettsäureester* (B. **17**, 957).

8. Mit Aldehyden reagiren die Diazofettsäureester unter Bildung von *Ketonsäureestern*, wie Benzoylessigsäureester $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5$ (B. **18**, 2379).

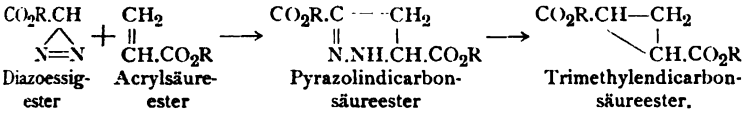
9. Mit Benzol vereinigt sich Diazoessigester zu einem merkwürdigen mit dem Phenylessigester $C_6H_5.CH_2CO_2C_2H_5$ isomeren Körper, dem *Pseudophenylessigsäureester* (Bd. II), der leicht in Cycloheptencarbonsäuren übergeht und dem wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel zukommt:

$$\begin{matrix}CH = CH - CH\\ | \qquad\qquad\quad |\\ CH = CH - CH\end{matrix}\!\!>CHCO_2C_2H_5$$

(B. **29**, 108; **32**, 705).

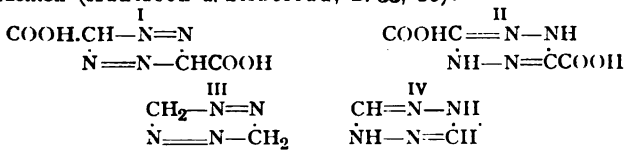
10. Mit den Estern ungesättigter Säuren: Acrylsäure, Zimmtsäure, Fumarsäure, bilden die Diazoessigester gut krystallisirende Additionsproducte.

Pyrazolincarbonsäureester (Bd. II), welche beim Erhitzen den Stickstoff abspalten und *Trimethylendicarbonsäureester* bilden z. B.:



Von den Diazoessigsäureestern aus ist Curtius zu dem Diamid oder Hydrazin $NH_2{-}NH_2$ (B. **27**, 775) und von diesem zu der Stickstoffwasserstoffsäure N_3H gelangt (s. Anorg. Ch.).

Das Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Hydrazins bildete ein Polymerisationsproduct der Diazoessigsäure, welches durch Einwirkung von conc. Natronlauge auf die Ester entsteht. Die hierbei in Form ihres Na-Salzes sich bildende, früher als Triazoessigsäure bezeichnete Säure hat sich als dimolecu-lares Polymeres, als **Bis-diazoessigsäure**, entsprechend Formel I, erwiesen. Beim Behandeln mit Kali geht letztere z. Th. in die isomere Hydrotetrazindicarbonsäure (Form. II; vgl. S. **427**: Isodiazoessigester), z. Th. in ein complicirteres Condensationsproduct, die sog. Trisbisdiazomethantetracarbonsäure über. Durch CO_2-Abgabe bilden diese Säuren schliesslich: Bisdiazomethan und n-Dihydrotetrazin (Form. III u. IV), sind also als Abkömmlinge des bei den heterocyclischen Verbindungen (Bd. II) abgehandelten Tetrazins zu betrachten (Hantzsch u. Silberrad, B. **33**, 58):



Durch Erwärmen mit Mineralsäuren zerfällt die Bisdiazoessigsäure in Oxalsäure und **Hydrazin**: $C(COOH)_2N_4H_2 + 4H_2O = 2C_2O_4H_2 + 2N_2H_4$.

Oxime, Isonitrososäuren. **Oximidoessigsäure** $HO.N{=}CHCO_2H$, F. 137°, entsteht aus Glyoxylsäure und Hydroxylamin und aus Dichlor- und Dibromessigsäure mit Hydroxylamin und Kalilauge. **Oximidoessigsäureaethylester**, ein dickes Oel, gibt bei der Oxydation Dioxobernsteinsäuredioximhyperoxyd, (B. **28**, 1213). **Oximidoessigacetsäure** $CO_2H.CH{=}NOCH_2CO_2H$, F. 181°, aus Oximidoessigsäure und Chloressigsäure in alkalischer Lösung (A. **289**, 298). **Oximidoacetonitrilacetat** $CH_3CO.ON{=}CH.CN$, F. 46° (B. **25**, 912). **β-Oximidopropionsäure** $HO.N{=}CH.CH_2.CO_2H$, schmilzt bei 117° unter Aufschäumen. Sie entsteht aus Cumalinsäure mit Hydroxylamin (A. **264**, 286; B. **25**, **1904**) und ist das Oxim des Halbaldehyds der Malonsäure (S. 426).

Hydrazone. **Phenylhydrazonglyoxylsäure** $C_6H_5NHN{=}CHCO_2H$ schmilzt bei 137° unt. Zers. (A. **228**, 353); vgl. Phenylhydrazidoessigsäure.

Pyrazolon $\begin{matrix} N\text{———}NH \\ \ddot{C}H.CH_2\dot{C}O \end{matrix}$ (Bd. II), ist das Lactazam (S. 424), welches sich von dem nicht bekannten Halbaldehyd der Malonsäure (s. Oxymethylenessigsäure S. 422) ableitet.

9. Ketonsäuren.

Die Ketonsäuren enthalten ausser der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H noch die Ketongruppe CO, und zeigen daher

sowohl den Charakter von Säuren als auch von Ketonen. Man unterscheidet unter den Ketonsäuren, entsprechend der Bezeichnungsweise der monosubstituirten Fettsäuren (S. 314), und der verschiedenen Diketone (S. 373), die Gruppen der α-, β-, γ-, δ- u. s. w. Ketonsäuren:

Die α- und die γ-, δ- etc. Ketonsäuren sind auch im freien Zustande ziemlich beständig, während die β-Ketonsäuren nur als Ester beständig sind, als freie Säuren aber leicht Zersetzung erleiden.

Nomenclatur. Die Benennungen der Ketonsäuren leitet man gewöhnlich von den Fettsäuren ab, als deren Säureradical-Substitutionsproducte die Ketonsäuren angesehen werden können. Man setzt den Namen des Säureradicals vor den der Säure:

		$\overset{\beta}{\text{CH}_3\text{CO}}.\overset{\alpha}{\text{CH}_2}\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
$\text{CH}_3\text{CO}.\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	
Acetylameisensäure	Acetyl- od. Acetessigsre.	β-Acetylpropionsäure.

Oder man bezeichnet sie als Ketosubstitutionsproducte der Fettsäuren, oder als Oxofettsäuren (S. 241):

$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
α-Ketopropionsäure,	β-Ketobuttersäure,	γ-Ketovaleriansäure,
α-Oxopropionsäure	β-Oxobuttersäure	γ-Oxovaleriansäure.

Die »Genfer Namen« werden durch Anhängung des Wortes Säure an den Namen der Ketone gebildet, als deren Oxydationsproducte die Ketonsäuren angesehen werden können:

$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
[Propanonsäure]	[2-Butanonsäure]	[3-Pentanonsäure].

Bildungsweisen. Die beständigeren α-, γ-, δ- etc-Ketoncarbonsäuren können durch Oxydation der ihnen entsprechenden secundären Alkoholsäuren erhalten werden. Andere Bildungsweisen werden bei den einzelnen Klassen der Ketonsäuren abgehandelt.

Umwandlungen. Die Ketonnatur der Ketoncarbonsäuren kommt bei zahlreichen Reactionen zur Geltung, in denen sie das Verhalten von Ketonen (S. 242) zeigen, z. B. werden sie durch nascirenden Wasserstoff in secundäre Alkoholsäuren verwandelt. Sie reagiren ähnlich wie die Ketone mit Alkalidisulfiten, Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

A. Paraffinketoncarbonsäuren.

1. α-Ketonsäuren $\text{R.CO.CO}_2\text{H}$.

In den α-Ketonsäuren ist die Ketongruppe CO direct mit der säurebildenden Carboxylgruppe CO_2H verbunden. Sie können als Verbindungen der Säureradicale mit Carboxyl aufgefasst

werden, oder als Derivate der Ameisensäure HCO.OH, in welcher das an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatom durch Säureradicale vertreten ist. Dieser Auffassung entspricht auch ihre allgemeine kernsynthetische Bildungsweise aus den Cyaniden der Säureradicale (s. u.), welche durch Einwirkung von conc. Salzsäure in die entsprechenden Ketonsäuren übergeführt werden können:

$$CH_3.CO.CN + 2H_2O + HCl = CH_3.CO.CO_2H + NH_4Cl.$$

1. **Brenztraubensäure**, *Pyruvinsäure, Acetylameisensäure, [Propanonsäure]* $CH_3CO.CO_2H$, F. $+3^0$, Kp.$_{12}$ 61^0, entsteht 1. bei der Destillation von Weinsäure (Berzelius 1835), Traubensäure und Glycerinsäure. Man stellt sie durch Destillation von Weinsäure für sich (A. **172**, 142) oder mit Kaliumbisulfat (B. **14**, 321) dar. Man kann sich vorstellen, dass dabei zunächst Oxymaleïnsäure entsteht, die sich sofort in Oxalessigsäure umlagert. Die Oxalessigsäure zerfällt alsdann in CO_2 und Brenztraubensäure.

$$\begin{array}{l} CHOH.CO_2H \\ CHOH.CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COH.CO_2H \\ CH.CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CO.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COCO_2H \\ CH_3 \end{array}$$

Weinsäure — Oxymaleïnsäure — Oxalessigsäure — Brenztraubensäure.

Sie bildet sich ferner 2. aus *α-Dichlorpropionsäure* (S. 317) beim Erhitzen mit Wasser; 3. aus *α-Oxypropionsäure* oder gewöhnlicher Milchsäure durch Oxydation mit MnO_4K; 4. durch Spaltung von *Oxalessigester* $CO_2C_2H_5CO.CH_2.CO_2C_2H_5$ (s. d.), 5. aus *Acetylcyanid* mittelst concentrirter Salzsäure (S. 433), 6. bei der Oxydation von Citraconsäure und Mesaconsäure mit MnO_4K.

Die Brenztraubensäure bildet eine mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die ähnlich wie Essigsäure riecht und unter Atmosphärendruck bei 165—170° unter geringer Zersetzung in CO_2 und *Brenzweinsäure* (s. d.) kocht. Leichter findet diese Umwandlung beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° statt. Unter vermindertem Druck ist sie unzersetzt flüchtig.

Umwandlungen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung, wobei sie in CO_2 und Essigsäure zerfällt. Aehnlich wird sie durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° in CO_2 und Aldehyd $CH_3.CHO$ gespalten. Auf einer solchen Abspaltung von Aldehyd beruht die Fähigkeit der Brenztraubensäure zu verschiedenen Condensationsreactionen, z. B. bildet sie mit Essigsäureanhydrid Crotonsäure (S. 320). Auch vereinigt sie sich mit Dimethylanilin und Phenolen bei Gegenwart von $ZnCl_2$ (B. **18**, 987; **19**, 1089). Mit Benzolkohlenwasserstoffen condensirt sich die Brenztraubensäure bei Anwesenheit von SO_4H_2 ohne Spaltung (B. **14**, 1595; **16**, 2071). Vgl. auch Acetondibrenztraubensäure.

Mit den sauren schwefligsauren Alkalien verbindet sich die Brenztraubensäure, ähnlich den Ketonen zu krystallinischen Verbindungen. Durch nasci-

renden Wasserstoff (Zn und Salzsäure oder HJ-Säure) wird sie in gew. α-*Milchsäure* $CH_3.CH(OH).CO_2H$ und in *Dimethyltraubensäure* übergeführt. Mercaptane z. B. Phenylmercaptan vereinigen sich mit Brenztraubensäure zu $CH_3.C(OH)(SC_6H_5)CO_2H$ (B. **28**, 263). Aus Brenztraubensäureester, Mercaptan und HCl entsteht das Mercaptol $CH_3C(SC_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, das zu $CH_3C(SO_2C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$, F. 61°, oxydirt werden kann (B. **32**, 2804).

Ueber das Verhalten der Brenztraubensäure zu NH_3, NH_2OH, $C_6H_5NH.NH_2$ vgl. »Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α-Ketonsäuren«. Mit CNH verbindet sich die Brenztraubensäure zu dem Halbnitril der α-*Oxyisobernsteinsäure*.

Sehr bemerkenswerth ist der Uebergang von Brenztraubensäure beim Kochen mit Barytwasser in **Uvitinsäure** $C_6H_2[1,3,5](CH_3)(CO_2H)_2$ (Bd. II) und *Uvinsäure* oder *Pyrotritarsäure* (Bd. II). Bei der Uvitinsäurebildung entsteht unter Abspaltung von Oxalsäure zunächst Methyldihydrotrimesinsäure, die durch CO_2-Abspaltung in Dihydrouvitinsäure übergeht; erst aus der letzteren bildet sich durch Oxydation die Uvitinsäure (A. **305**, 125). Unter Vermeidung der Bildung dieses Zwischenproductes entsteht auch Uvitinsäure durch Condensation von Brenztraubensäure mit Acetaldehyd, eine Reaction, die der Verallgemeinerung fähig ist. Ueber die Condensation der Brenztraubensäure mit Formaldehyd s. Tetramethylendioxalsäure (Bd. II).

Bei längerem Stehen oder schneller durch Einwirkung von Salzsäure condensirt sich Brenztraubensäure z. Th. zu α-Ketovalerolacton-γ-carbonsäure $COOH.C(CH_3)—O$ / $CH_2.CO.CO$ (s. d.). Die Salze der Brenztraubensäure erleiden unter dem Einfluss verdünnter Alkalien eine Polymerisation: Parabrenztraubensäure, Metabrenztraubensäure (A. **317**, 1; **319**, 121; C. 1901 II, 1262).

Brenztraubensäureaethylester, Kp. 146°. **Acetal des Aethylesters** $CH_3C(OC_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$, Kp. 190°, s. a. Aethoxyacrylsäureester S. 422.

Halogensubstituirte Brenztraubensäuren:

Trichlorbrenztraubensäure, *Isotrichlorglycerinsäure* $CCl_3.CO.CO_2H + H_2O = CCl_3C(OH)_2CO_2H$, F. 102°, entsteht 1. aus Gallussäure und Salicylsäure mit ClO_3K und HCl; 2. aus Chlorfumarsäure mit Chlorwasser (B. **26**, 656); 3. aus Trichloracetylcyanid.

Beim Erhitzen mit Br und Wasser auf 100° liefert die Brenztraubensäure: **Dibrombrenztraubensäure** $CBr_2HC(OH)_2CO_2H + H_2O$, F. 89° (wasserfrei). **Tribrombrenztraubensäure** $CBr_3C(OH)_2CO_2H + H_2O$, F. 90° (wasserfrei), zerfällt beim Erhitzen mit Wasser oder NH_3 in $CHBr_3$ und Oxalsäure.

Homologe der Brenztraubensäure:

Propionylameisensäure $CH_3CH_2CO.CO_2H$, Kp.$_{25}$ 74—78°, wird auch aus Vinylglycolsäure (S. 421) durch Umlagerung gewonnen. **Butyrylameisensäure** $CH_3CH_2CH_2CO.CO_2H$, Kp.$_{83}$ 115°. **Dimethylbrenztraubensäure** $(CH_3)_2CHCOCOOH$, F. 31°, Kp.$_{10}$ 66°, entsteht aus α-Amidodimethylacrylsäure (S. 423) durch Spaltung mit Salzsäure (C. 1902 I, 251). **Trimethylbrenztraubensäure** $(CH_3)_3C.CO.CO_2H$, F. 90°, Kp. 185°, entsteht aus Pinakolin durch Oxydation mit MnO_4K (B. **23**, R. 21; C. 1898 I, 202). **Isobutylbrenztraubensäure** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2CO.CO_2H$, F. 22°, aus Isobutylcitra- und Isobutylmesaconsäure (A. **305**, 60).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der α-Ketonsäuren.

1. **α-Ketonsäureamide** entstehen aus den α-Ketonsäurenitrilen mit concentrirter Salzsäure in der Kälte. **Brenztraubensäureamid** $CH_3CO.CO.NH_2$, F. 124°, **Propionylformamid** $C_2H_5.CO.CO.NH_2$, F. 116° (B. **18**, 2121).

2. **Carbonsäurecyanide, α-Ketonsäurenitrile** entstehen durch Erhitzen der Chloride oder Bromide der Säureradicale mit Silbercyanid:

$$CH_3COCl + CNAg = CH_3CO.CN + AgCl.$$

Ferner können sie aus den Aldoximen der α-Aldehydketone durch Einwirkung wasserentziehender Mittel, wie Essigsäureanhydrid, erhalten werden (S. 379; B. **20**, 2196):

$$CH_3.CO.CH{:}NOH = CH_3.CO.CN + H_2O.$$

Die Säurecyanide sind wenig beständig und werden im Gegensatz zu den Alkylcyaniden oder Fettsäurenitrilen durch Alkalien, wie auch durch Wasser, leicht in Fettsäure und Blausäure gespalten:

$$CH_3.CO.CN + H_2O = CH_3.CO.OH + CNH.$$

Durch conc. Salzsäure dagegen erleiden sie eine ähnliche Umwandlung wie die Alkylcyanide (S. 308), indem sie unter Wasseraufnahme in α-Ketonsäureamide und diese in α-Ketonsäuren übergehen (Claisen):

$$CH_3COCN \xrightarrow{H_2O} CH_3COCONH_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O} CH_3COCOOH + NH_4Cl.$$

Acetylcyanid $CH_3.COCN$, Kp. 93°, wandelt sich beim Aufbewahren oder bei Einwirkung von Kalihydrat oder von Natrium in **Diacetylcyanid** $C_6H_6O_2N_2$ vielleicht $\begin{array}{c} CH_3 \\ CH_3.CO.C\text{—}\dot{C}.CN \\ \ddot{N}\text{—}\dot{O} \end{array}$ (B. **26**, R. 780), F. 69°, Kp. 208°, um, letzteres wird auch durch Einwirkung von Cyankalium auf Essigsäureanhydrid gebildet (B. **18**, 256); s. Isoäpfelsäure.

Propionylcyanid $CH_3.CH_2.CO.CN$, Kp. 108—110°. Dipropionylcyanid $(C_3H_5O.CN)_2$, F. 59°, Kp. 200—210° (B. **18**, R. 140), **Butyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ kocht bei 133—137°; **Isobutyrylcyanid** $C_3H_7.CO.CN$ bei 118 bis 120°; sie polymerisiren sich leicht zu Dicyaniden, die beim Behandeln mit Salzsäure Alkyltartronsäuren geben.

Aethylimidopyruvylchlorid $CH_3CO.CCl{=}N.C_2H_5$, ein gelbliches Oel, das durch Vereinigung von Chloracetyl mit Aethylisocyanid entsteht (A. **280**, 298).

4. **Chlorisonitrosoaceton** $CH_3COC(NOH)Cl$, F. 105°, entsteht 1. aus Chloraceton mit Salpetersäure; 2. aus Isonitrosoaceton und Chlor; 3. aus dem Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Aceton der **Acetylmethylnitrolsäure** $CH_3.CO.C({=}NOH)ONO$ oder $CH_3.CO.C({=}NOH)NO_2$ mit Salzsäure (A. **309**, 241). Das Oxim der Acetylmethylnitrolsäure $CH_3C{:}NOH.C({:}NOH)O.NO$ schmilzt bei 97° unt. Zers.

5. **Imidobrenztraubensäure** $CH_3C(NH)CO_2H$, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Brenztraubensäure und durch deren Zersetzung eine Picolindicarbonsäure: die *Uvitoninsäure* (Bd. II); bei der Einwirkung von Anilin **Anilpyruvinsäure** $CH_3.C({:}NC_6H_5).CO_2H$, die bei 126° unt. Zers. schmilzt (B. **27**, R. 508), und eine Chinolincarbonsäure, die *Aniluvitoninsäure* (Bd. II) gibt. Durch Einwirkung von NH_3 auf 2 Mol. Brenztraubensäure erhält man Acetylalanin (S. 414): $2CH_3COCOOH + NH_3 = CH_3CH(NHCOCH_3)COOH + CO_2 + H_2O$ (C. 1901 I, 168).

6. α-Oximidofettsäuren oder Oxime der α-Ketonsäuren entstehen 1. durch Einwirkung von NH_2OH auf α-Ketonsäuren und 2. aus Monoalkylacetessigestern (B. **15**, 1527) mit salpetriger Säure, wobei die Acetylgruppe verdrängt wird (B. **11**, 693). Durch Essigsäureanhydrid werden die Oximidocarbonsäuren in Säurenitrile übergeführt unter Abspaltung von CO_2.

α-Oximidopropionsäure, *Isonitrosopropionsäure* $CH_3C{=}N(OH).CO_2H$, zersetzt sich bei 177°. **α-Oximidopropionsäureaethylester** $CH_3C{=}N(OH).CO_2C_2H_5$, F. 94°, Kp. 238° (B. **27**, R. 470). **α-Oximidopropionamid** $CH_3C{:}N(OH).CONH_2$, F. 174° (B. **28**, R. 766). **α-Oximidopropionacetsäure** $CH_3C{:}N(O.CH_2CO_2H).CO_2H$, F. 131° (B. **29**, R. 169). **α-Oximidobuttersäure** $CH_3CH_2C{=}(NOH)CO_2H$ und andere α-Oximidosäuren sind bekannt. Die α-Oximidodibrombrenztraubensäure ist in zwei Modificationen erhalten worden (B. **25**, 904).

7. **Hydrazipropionsäureaethylester** $\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\!>\!C(CH_3)CO_2C_2H_5$, F. 116° (J. pr. Ch. [2], **44**, 554) aus Brenztraubensäure und Hydrazin. Der Methylester geht mit HgO in α-Diazopropionsäuremethylester über.

8. **α-Diazopropionsäureester** $\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\!>\!C(CH_3)CO_2C_2H_5$, ein gelbes Oel, aus Alaninaethylesterchlorhydrat mit KNO_2.

9. **Phenylhydrazon-brenztraubensäure** $CH_3C(:NNHC_6H_5)CO_2H$, schmilzt gegen 192° unter Zersetzung, entsteht nicht nur durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Brenztraubensäure (B. **21**, 984), sondern auch durch Verseifen der Einwirkungsproducte von Diazobenzolchlorid auf Methylacetessigester, Methylcyanessigester oder Methylmalonsäureester (B. **20**, 2942, 3398; **21**, 15; A. **278**, 285; C. 1901 II, 212). Der Brenztraubensäureaethylester liefert mit Phenylhydrazin 2 stereoisomere, durch Chloroform trennbare Phenylhydrazone, F. 32° und 119° (C. 1900 II, 1150).

10. **α-Amidothiomilchsäure** $CH_3C(SH)(NH_2).CO_2H$, s. S. **403**.

β-Ketonsäuren.

Die β-Ketoncarbonsäuren, in denen das Ketonsauerstoffatom mit dem zweiten C-Atom, von der Carboxylgruppe an gerechnet, verbunden ist, sind im freien Zustande und in ihren Salzen sehr unbeständig, indem sie beim Erwärmen sogleich in CO_2 und Ketone zerfallen. Bei den β-Ketoncarbonsäuren stehen CO-Gruppe und CO_2H-Gruppe an demselben Kohlenstoffatom. Sie erinnern in dieser Hinsicht an die später abgehandelte Malonsäure und ihre Mono- und Dialkylsubstitutionsproducte, bei denen zwei Carboxyle an demselben Kohlenstoff stehen, und sich ebenfalls beim Erhitzen CO_2 abspaltet. Dagegen sind ihre Ester beständig und können unzersetzt destillirt werden. Sie bilden das Ausgangsmaterial zu verschiedenartigen Reactionen und sind für die Entwicklung der Kernsynthese (S. 91) organischer Verbindungen von besonderer Bedeutung geworden.

Acetessigsäure, *Acetylessigsäure*, *Acetonmonocarbonsäure*, *β-Keto-buttersäure* [*3-Butanonsäure*] $CH_3COCH_2CO_2H$, entsteht aus ihren Estern durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge in der Kälte (Verseifungsgeschwindigkeit unabhängig von der Concentration: B. **32**, 3390; **33**, 1140), Ausscheiden mit Schwefelsäure und Aus-

schütteln mit Aether (B. **15**, 1871; **16**, 830). Ueber Schwefelsäure eingedunstet bildet sie eine dicke, stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Beim Erwärmen spaltet sie sich in CO_2 und Aceton:

$$CH_3.CO.CH_2.CO_2H = CH_3.CO.CH_3 + CO_2.$$

Durch salpetrige Säure wird sie sogleich in CO_2 und Isonitrosoaceton (S. 379) zersetzt. Auch ihre Salze sind wenig beständig, können kaum rein abgeschieden werden und erleiden die gleichen Zersetzungen; durch Eisenchlorid werden sie, wie auch die Ester, violett roth gefärbt. Das Na- oder Ca-Salz findet sich zuweilen im Harn (B. **16**, 2314; C. 1900 II, 345).

Die beständigen Ester der Acetylessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2R$ entstehen durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Essigsäureester, wobei zunächst ihre Natriumverbindungen gebildet werden (s. u.). Aus diesen Natriumverbindungen werden dann durch Säuren, z. B. Essigsäure, die freien Ester abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

Die Acetessigsäureester sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten, von aetherischem Geruch, die unzersetzt destilliren.

Die Ester der Acetessigsäure besitzen eigenthümlicher Weise einen *säureartigen* Charakter; sie lösen sich in Aetzalkalien und bilden salzartige Verbindugen, in denen ein H-Atom durch Metalle ersetzt ist.

Constitution. Verschiedene Reactionen des Acetessigesters erklären sich einfacher, wenn man ihn oder wenigstens seine Natriumverbindung als β-Oxycrotonsäureester $CH_3.C(OH)=CH.CO_2C_2H_5$ beziehungsweise $CH_3C(ONa)=CHCO_2C_2H_5$ auffasst. Allein man hat in den sog. Oxymethylenderivaten (S. 422) Verbindungen kennen gelernt, welche die durch die -βOxycrotonsäureesterformel dargestellte Atomanordnung $\_C(OH)=CH\_$ enthalten und sich überzeugt, dass deren Verhalten völlig von dem des Acetessigesters abweicht Man hat die physikalischen Eigenschaften des Aethers, seine Refraction (B. **31**, 1964), seine Molecularrotation und sein Verhalten gegen electrische Wellen bestimmt und gefunden, dass dieselben nur mit der Ketonformel $CH_3CO.CH_2CO_2C_2H_5$ vereinbar sind (vgl. indessen auch B. **29**, 1723). Für die Ketonnatur des Acetessigesters spricht namentlich entscheidend das Verhalten gegen Orthoameisenaether, indem er mit letzterem, ganz entsprechend den Ketonen, unter Bildung von β-Diaethoxybuttersäureester und Ameisenester reagirt (Claisen, B. **29**, 1006):

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH_2 \\ CH_3.\dot{C}O \end{matrix} + HC(OC_2H_5)_3 = \begin{matrix} CO_2C_2H_5.CH_2 \\ CH_3.\dot{C}(OC_2H_5)_2 \end{matrix} + H.COOC_2H_5.$$

Vgl. ferner S. **444** die von Conrad und Gast gegen die Annahme, dass Acetessigester ein Gemisch der Enol- und der Ketoform ist, geltend gemachten Thatsachen, sowie die von R. Schiff ausgeführte Untersuchung über die aus Acetessigester entstehenden beiden isomeren Benzalanilin-Additionsproducte (B. **31**, 601). Dagegen ist die Frage, ob nicht vielleicht dem Natriumsalz des Acetessigesters die Formel $CH_3.C(ONa)=CH.CO_2C_2H_5$, statt der Formel $CH_3.CO.CHNa.CO_2C_2H_5$ zukommt, zur Zeit noch als eine offene zu behandeln (A. **277**, 162).

Geschichte. 1863 untersuchte Geuther die Einwirkung von Natrium auf Essigester. Unabhängig von Geuther beschäftigten sich fast gleichzeitig Frankland und Duppa im Anschluss an ihre Arbeiten über die Einwirkung von Zink und Alkyljodiden auf *Oxalaether* (S. 384) mit Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden auf Essigester. Um die Aufklärung der hierbei vor sich gehenden Reactionen machte sich J. Wislicenus besonders verdient, s. A. (1877) **186**, 161.

Bei der Unbeständigkeit der β-Ketoncarbonsäuren bedient man sich zum Studium der Umsetzungen stets ihrer beständigen Ester, die man nach folgenden Reactionen bereiten kann:

Bildungsweisen der Acetessigester und ihrer Homologen.

1. Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf Essigester. Ebenso wie auf Essigester wirkt Natrium oder Natriumalkoholat auf Propionsäureester unter Bildung von *α-Propionylpropionsäureester* $CH_3CH_2.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$.

Dagegen werden aus Normal-buttersäureester, aus Isobuttersäureester und aus Isovaleriansäureester durch Einwirkung von Natrium Oxyalkylderivate höherer Fettsäuren gebildet (B. **22**, R. 22).

Die Bildung von Acetessigester aus Essigester führt man meist zurück auf eine durch Natriumaethylat bewirkte Abspaltung von Alkohol aus zwei Molecülen Essigester. Nach Claisen geht der Abspaltung von Alkohol die Addition von Natriumaethylat an ein Molecül Essigester voraus. Es entsteht zunächst ein Abkömmling der Orthoessigsäure (S. 258, 295):

$$CH_3C(=O)OC_2H_5 + C_2H_5ONa = CH_3C(OC_2H_5)(OC_2H_5)ONa$$

der sich mit einem zweiten Molecül Essigester umsetzt zu Natrium-Acetessigester und Alkohol:

$$CH_3C(OC_2H_5)(OC_2H_5)ONa + CH_3COOC_2H_5 = CH_3C(ONa){:}CHCO_2C_2H_5 + 2C_2H_5OH.$$

Gestützt wird diese Ansicht durch die folgenden Thatsachen: 1. Die Condensation der beiden Molecüle Essigaether kann, wenn auch weniger vollständig und träger, durch Natriumaethylat (statt Natrium) bewirkt werden. 2. Von einzelnen Säureestern, z. B. dem Benzoësäureaethylester, ist gezeigt worden, dass sie sich thatsächlich mit Natriumaethylat zu Orthoderivaten der angegebenen Art verbinden. 3. Bei anderen der Acetessigesterbildung analogen Condensationen wie bei der Einwirkung von Ameisensäureester auf Säureester oder Ketone, nimmt die Reaction nachgewiesenermassen den geschilderten Verlauf, unter Bildung von Natriumoxylverbindungen, wie $CO_2C_2H_5.CH{:}CHONa$. 4. Bei der Einwirkung von Natrium auf Isobuttersäureester, wobei ein dem Claisen'schen Schema entsprechender Verlauf nicht mehr möglich ist, tritt thatsächlich eine ganz andersartige Umsetzung ein.

Gründe, welche gegen obige Auffassung und für die Annahme eines *Natriumessigesters* $CH_2NaCOOR$ als Zwischenproduct der Acetessigesterbildung sprechen s. B. **33**, 3735; vgl. J. pr. Ch. [2] **65**, 528.

2. Umsetzung der Natriumverbindungen der Acetessigester und der Monalkylacetessigester mit Halogenalkylen, besonders Jod- und Bromalkylen.

a) In dem Acetessigester ist nur ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe durch Natrium ersetzbar. b) Durch doppelten Austausch kann man an Stelle dieses Natriumatoms bei der Einwirkung von Jod- oder Bromalkylen eine Alkylgruppe einführen. c) In den Monalkylacetessigestern ist das zweite noch vorhandene Wasserstoffatom der Methylengruppe der Acetessigester nunmehr ebenfalls durch Natrium ersetzbar geworden. Es entstehen die Natriumverbindungen der Monalkylacetessigester, die d) von neuem beim Zusammentreffen mit Jod- oder Bromalkylen ihr Natriumatom gegen Alkoholradicale austauschen, wodurch Dialkylacetessigester mit gleichen oder ungleichen Alkoholradicalen gebildet werden. Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen die besprochenen Reactionen, durch welche man zu zahlreichen β-Ketoncarbonsäureestern gelangt ist:

a) $\begin{matrix}(CO_2C_2H_5).CH_2\\ |\\ CH_3.CO\end{matrix} + Na \text{ od. } C_2H_5ONa = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5).CHNa\\ |\\ CH_3.CO\end{matrix} + H \text{ od. } C_2H_5OH$

b) $\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)CHNa\\ |\\ CH_3CO\end{matrix} + JCH_3 = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5)CHCH_3\\ |\\ CH_3CO\end{matrix} + NaJ$

c) $\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)C\begin{matrix}CH_3\\ H\end{matrix}\\ |\\ CH_3CO\end{matrix} + Na \text{ od. } C_2H_5ONa = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5).C\begin{matrix}CH_3\\ Na\end{matrix}\\ |\\ CH_3CO\end{matrix} + H \text{ od. } C_2H_5OH$

d) $\begin{matrix}(CO_2C_2H_5)C\begin{matrix}CH_3\\ Na\end{matrix}\\ |\\ CH_3CO\end{matrix} + JCH_3 = \begin{matrix}(CO_2C_2H_5)C\begin{matrix}CH_3\\ CH_3\end{matrix}\\ |\\ CH_3CO\end{matrix} + NaJ.$

3. Eine allgemeine Methode zur Synthese von höheren β-Ketonsäureestern besteht in der Einwirkung von Eisenchlorid auf Fettsäurechloride, wo bei zunächst Ketonsäurechloride gebildet werden. Diese Chloride geben mit Wasser durch Abspaltung von CO_2 Ketone (S. 240); bei der Einwirkung von Alkoholen aber werden Ketonsäureester erhalten (Hamonet, B. 22, R. 766). Nach dieser Methode kann man auch aus den höheren Fettsäurechloriden, wie Butyrylchlorid, Oenanthylchlorid: β-Ketoncarbonsäureester bereiten:

$$2C_2H_5COCl \xrightarrow{-HCl} C_2H_5COCH\begin{matrix}CH_3\\ COCl\end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5OH} C_2H_5COCH\begin{matrix}CH_3\\ COOC_2H_5\end{matrix}$$

α-Propionylpropionsäureester.

4. Neuerdings sind folgende auf der Einwirkung metallorganischer Verbindungen auf Nitrile beruhende Synthesen von β-Ketonsäureester gefunden worden:

a) Durch Condensation von Säurenitrilen mit α-Bromfettsäureestern mittelst Zink entstehen Salze, die durch Zersetzen mit Wasser β-Ketonsäureester liefern (C. 1901 I, 724):

$$C_3H_7C{:}N + (CH_3)_2C\begin{matrix}ZnBr\\CO_2R\end{matrix} \rightarrow C_3H_7C\begin{matrix}NZnBr\\C(CH_3)_2CO_2R\end{matrix} \xrightarrow{H_2O} C_3H_7C\begin{matrix}O\\C(CH_3)_2CO_2R\end{matrix}$$

Butyronitril — Butyrylisobuttersäureester.

b) Die durch Condensation von Cyanessigester mit Magnesiumalkyljodiden entstehenden Metallverbindungen ergeben durch Zersetzen mit Wasser ebenfalls β-Ketonsäureester (C. 1901 I, 1195):

$$N{:}CCH_2CO_2R \xrightarrow{JMgC_2H_5} C_2H_5C(:NMgJ)CH_2CO_2R \xrightarrow{H_2O} C_2H_5COCH_2CO_2R$$

Cyanessigester — Propionylessigester.

Darstellung des Acetessigesters und der Alkylacetessigester: Man löst in reinem Essigsäureaethylester (2000 Th.) allmählich metallisches Natrium (60 Th.) auf und destillirt den überschüssigen Essigester ab. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem Gemenge von Natriumacetessigester mit Natriumaethylat. Die noch flüssige Masse versetzt man mit 50pctiger Essigsäure in geringem Ueberschuss, wobei sich über der wässerigen Lösung der Ester als ein Oel abscheidet, das abgetrennt, mit $CaCl_2$ entwässert und fractionirt wird (A. **186**, 214; **218**, 137). Die Darstellung der trockenen Natriumverbindung des Acetessigesters s. A. **201**, 143.

Fig. 10.

Zur Darstellung der Alkylacetessigester nach Bildungsweise 2 ist es nicht nöthig, die reinen Natriumverbindungen zu bereiten. Man fügt zu dem Acetessigester die im 10fachen Volum absoluten Alkohols gelöste, aequivalente Natriummenge und dann das Alkyljodid und erwärmt. Will man noch ein zweites Alkyl einführen, so lässt man abermals die aequivalente Natriumalkoholatmenge und das Alkyljodid einwirken (A. **186**, 220; **192**, 153). Zuweilen eignet sich zu solchen Synthesen an Stelle des Natriumaethylates die Anwendung von festem Aetznatron (A. **250**, 123; vgl. auch B. **33**, 2679).

Oder man lässt auf den in einem indifferenten Lösungsmittel, wie Aether, Benzol, Toluol, Xylol, gelösten Acetessigester Natrium einwirken, das man, um es in feiner Vertheilung und mit metallisch völlig blanker Oberfläche zur Reaction zu bringen, mittelst einer Natriumpresse (s. Fig. 10) in die als Lösungs- und Verdünnungsmittel verwendete Flüssigkeit einpresst. Dabei ist es von der grösseren oder geringeren Festigkeit, mit der das zu ersetzende Halogenatom gebunden ist, abhängig, welches indifferente Lösungsmittel man zu wählen hat. Bei manchen derartigen Umsetzungen hat es sich als nöthig erwiesen, tagelang bei dem Kochpunkt des indifferenten Lösungsmittels die Natriumverbindung des betreffenden β-Ketonsäureesters auf das Halogensubstitutionsproduct einwirken zu lassen (vgl. z. B. A. **259**, 181).

Umwandlungen der β-Ketonsäureester: 1a. Wie der Acetessigsäureaethylester (S. 442), so zerfallen die mono- und dialkylirten Acetessigester mit *verdünnten* wässerigen oder alkohol. Alkalien oder mit Barytwasser, unter Bildung von Ketonen *(Ketonspaltung)*; es entstehen Mono- und Dialkylacetone:

$$\frac{CH_3CHCO_2C_2H_5}{COCH_3} + 2KOH = \frac{CH_3CH_2}{COCH_3} + CO_3K_2 + C_2H_5OH$$

$$\frac{(CH_3)_2C.CO_2C_2H_5}{COCH_3} + 2KOH = \frac{(CH_3)_2CH}{COCH_3} + CO_3K_2 + C_2H_5OH.$$

1b. Zugleich findet noch eine andere Spaltung statt, bei welcher neben Essigsäure: Mono- und Dialkylessigsäuren gebildet werden *(Säurespaltung)*:

$$\frac{CH_3.CHCO_2C_2H_5}{COCH_3} + 2KOH = \frac{CH_3CH_2CO_2K}{CH_3CO_2K} + C_2H_5OH$$

$$\frac{(CH_3)_2C.CO_2C_2H_5}{COCH_3} + 2KOH = \frac{(CH_3)_2CHCO_2K}{CH_3CO_2K} + C_2H_5OH.$$

Beide Spaltungsreactionen verlaufen meistens gleichzeitig; bei Anwendung von verdünnter Kalilauge oder von Barytwasser überwiegt die Ketonspaltung, während durch sehr concentrirte alkohol. Kalilösung vorwiegend die Säurespaltung bewirkt wird (J. Wislicenus, A. **190**, 276). Beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure (1 Th. Säure mit 2 Th. Wasser) findet unter Entwicklung von CO_2 fast ausschliesslich die Ketonspaltung statt. Auf dieser Spaltbarkeit der Mono- und Dialkylacetessigester beruht die Verwendung derselben zur Gewinnung von Mono- und Dialkylacetonen (S. 241), sowie Mono- und Dialkylessigsäuren.

1c. Spaltung der Mono- und Dialkylacetessigester zu Mono- und Dialkylessigestern kann in sehr glatter Weise durch Kochen mit Natriumaethylatlösung bewirkt werden (*Esterspaltung*; B. **33**, 2670):

$$CH_3CO.C(CH_3)_2CO_2R + ROH = CH_3CO_2R + (CH_3)_2CHCO_2R.$$

2. Durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) werden die Acetessigester unter gleichzeitiger Verseifung in die entsprechenden β-Oxysäuren übergeführt (S. 383):

$$CH_3.COCH_2CO_2.C_2H_5 + 2H + H_2O = CH_3.CH(OH).CH_2.CO_2H + C_2H_5.OH.$$

3. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Acetessigester entstehen halogensubstituirte Acetessigester (S. 443).

4. Durch PCl_5 wird der Sauerstoff der β-CO-Gruppe durch 2Cl ersetzt; es entsteht das Chlorid $CH_3CCl_2CH_2COCl$, das leicht Salzsäure abspaltet und zwei Chlorcrotonsäuren gibt (S. 326).

5. Durch Orthoameisenester wird der Sauerstoff der β-CO-Gruppe durch zwei Aethoxyle ersetzt; es entsteht β-Diaethoxylbuttersäureester, der leicht Alkohol abspaltet unter Bildung von β-Aethoxycrotonsäureester (s. a. 10 auf S. 440).

6. Durch Einwirkung von Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin entstehen die Imide, Anile, Hydrazone und Phenylhydrazone der Acetessigester, Substanzen, die auch als β-Amido-, β-Anilido-, β-Hydrazido- und β-Phenylhydrazidocrotonsäureester aufgefasst werden. Mit Semicarbazid bildet sich das Semicarbazon.

7. Mit Hydroxylamin bilden alle Acetessigester Ester der entsprechenden β-Isonitrosofettsäuren, die aus ihren Salzen abgeschieden unter Abspaltung von Wasser in Anhydride übergehen (S. 379): **β-Oximidobuttersäureanhydrid**, *Methylisoxazolon* $\begin{matrix} N\text{——}O \\ CH_3\ddot{C}.CH_2\dot{C}O \end{matrix}$, Kp. 170° (B. **28**, 2731).

8. Mit Stickoxyd und Natriumaethylat geht der Natriumacetessigester in die Dinatriumverbindung des Isonitraminacetessigesters über (A. **300**, 89; vgl. auch Isonitraminessigsäure S. 421).

$$\begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!CHNa + 2NO + C_2H_5ONa = \begin{matrix} CO_2C_2H_5 \\ CH_3.CO \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} N_2O_2Na \\ Na \end{matrix} + C_2H_5OH.$$

9. Mit salpetriger Säure geben die nicht alkylirten Acetessigester Isonitrosoverbindungen $CH_3.CO.C(N.OH).CO_2R$, welche leicht in Isonitrosoaceton, CO_2 und Alkohole zerfallen. Die Monoalkyl-acetessigester bilden mit salpetriger Säure unter Verdrängung der Acetylgruppe α-Isonitrosofettsäuren (S. 433), während aus den freien Monoalkylacetessigsäuren unter Abspaltung von CO_2 Isonitrosoketone (S. 378) gebildet werden.

10. Diazomethan wandelt den Acetessigester in β-Methoxy-cis-crotonsäureester (S. 422) um (B. **28**, 1626).

11. In ähnlicher Weise wie salpetrige Säure wirken auf Acetessigester auch Benzoldiazosalze (B. **21**, 549; A. **247**, 217).

12. Wichtig ist ferner die Vereinigung von Acetessigester mit Harnstoff unter Abspaltung von Wasser zu **Methyluracil** $\begin{matrix} NH\text{—}CO\text{—}NH \\ CH_3.\dot{C}\text{=\!=}CH\text{—}\dot{C}O \end{matrix}$ dem Ausgangskörper zu einer Synthese der Harnsäure (s. d.).

13. Mit Amidinen setzt sich Acetessigester zu Pyrimidinderivaten um (Bd. II).

Kernsynthetische Reactionen.

1. Durch Erhitzen wandelt sich der Acetessigester in Dehydracetsäure (s. d.), das δ-Lacton einer ungesättigten δ-Oxy-diketoncarbonsäure, um.

2. Durch concentrirte Schwefelsäure wird Acetessigester in Isodehydracetsäureester (s. d.) übergeführt, in das δ-Lacton einer ungesättigten δ-Oxydicarbonsäure.

3. Blausäure verbindet sich mit Acetessigester zu dem Nitril der α-Methyläpfelestersäure.

4. Ueber Einwirkung von Magnesiumalkyljodiden auf Acetessigester vgl. C. 1902 I, 1197.

Noch weit zahlreicher sind die kernsynthetischen Reactionen der Natriumacetessigester und der Kupferacetessigester.

5. Dass die Natriumacetessigester zum Aufbau der Mono- und Dialkylacetessigester und damit auch zur Gewinnung von Mono- und Dialkylacetonen sowie Mono- und Dialkylessigsäuren verwendet werden können, wurde bereits mehrfach erörtert.

6. Behandelt man Natriumacetessigester mit Jod, so entsteht Diacetbernsteinsäureester $\begin{matrix} CH_3CO.CHCO_2C_2H_5 \\ CH_3CO.\dot{C}HCO_2C_2H_5 \end{matrix}$. Derselbe Körper bildet sich bei der Electrolyse des Natriumacetessigesters (B. **28**, R. 452).

7. Mit Chloroform geht der Natriumacetessigester in Oxyuvitinsäure $C_6H_2(CH_3)(OH)(CO_2H)_2$ über.

Ferner setzt sich der Natriumacetessigester mit Monochloraceton, mit Chlorcyan, mit Säurechloriden, mit monohalogensubstituirten Mono- und Dicarbonsäureestern u. s. w. um. Bei Phosgen hat sich die Anwendung des Cu-*Acetessigesters* als vortheilhaft erwiesen (B. **19**, 19).

Bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Natriumacetessigester, die namentlich mit Benzoylchlorid genau untersucht worden ist (Claisen, A. **291**, 65. 110), tritt das erste *Acyl* in der Regel an den Kohlenstoff, ein C-*Monacylderivat* bildend, das zweite an den Sauerstoff. Die den C-Monacylderivaten isomeren O-*Monacylderivate* oder β-Oxycrotonsäure-Abkömmlinge können aus Acetessigester mit Säurechloriden und Pyridin erhalten werden (B. **33**, 1242; C. 1901 I. 882):

$CO_2C_2H_5.CH.COR$	$CO_2C_2H_5.C.COR$	$CO_2C_2H_5.CH$
$CH_3.\dot{C}O$	$CH_3.\ddot{C}.O.COR$	$CH_3.\ddot{C}.O\ COR$
C-Acylderivat	O,C-Diacylderivat	O-Acylderivat.

C-Diacylderivate $CO_2C_2H_5C(COR)_2COCH_3$ werden bei der Acylirung des Acetessigesters nicht gebildet. Der sonst im Verhalten den Säurechloriden nahestehende Chlorkohlensäureester gibt bei der Umsetzung mit Natracetessigester fast nur das O-Acylderivat. Vielleicht entsteht auch bei der Einwirkung anderer Säurechloride auf Natracetessigester zunächst nur das O-Acylderivat, das sich aber unter den Reactionsbedingungen grösstentheils in C-Acylderivat umlagert. Durch Kaliumcarbonat werden nämlich die O-Acylderivate in die C-Acylderivate umgewandelt. Auch durch Hitze kann eine derartige Wanderung der Acylgruppen bewirkt werden (B. **33**, 3778; **34**, 3768). Diese Auffassung befürwortet die O-Natriumformel des Natracetessigesters: $CH_3C(ONa):CHCO_2R$ gegenüber der C-Formel: $CH_3COCHNaCO_2R$ (vgl. S. 435).

8. Mit Aldehyden, z. B. Acetaldehyd, kann sich Acetessigester zu Aethyliden-mono- und Aethylidenbisacetessigester verbinden. Namentlich die letzteren, als γ-Diketone aufzufassenden Körper sind wichtig, da sie sich durch intramolecularen Wasseraustritt zwischen CO und CH_3 zu Ketohydrobenzol-Abkömmlingen condensiren (A. **288**, 323) und mit Ammoniak in Hydropyridin-Derivate übergehen. Mit Aceton condensirt sich Acetessigester zu Isopropylidenacetessigester (S. 448) (B. **30**, 481).

9. In entsprechender Weise condensirt sich Acetessigester mit Orthoameisenester zu dem Aethoxymethylenderivat $(C_6H_8O_3):CHOC_2H_5$ einerseits und dem Methenylderivat $(C_6H_8O_3):CH.(C_6H_9O_3)$ andererseits (B. **26**, 2729).

10. Mit Dicyan verbindet sich Na-Acetessigester zu den Na-Verbindungen des **α-Acetyl-β-cyan-β-imidopropionsäureesters** $\begin{matrix}HN\\CN\end{matrix}\!\!>\!C.CH\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$ und des **$\alpha_1\alpha$-Diacetyl-$\beta_1\beta$-diimidoadipinsäureester** $\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!CH.C(NH).C(NH).CH\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO.CH_3\end{matrix}$ (B. **31**, 2938).

11. Mit Phenolen lässt sich Acetessigester zu Cumarinen (Bd. II) condensiren (B. **29**, 1794); vgl. auch die Bildung von Cumaronen (Bd. II) aus Acetessigester und Chinonen.

Acetessigsäureaethylester, *Acetessigester*, $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$, $Kp._{760}$ 181°, $Kp._{12}$ 72°, bildet eine angenehm riechende Flüssigkeit, $D._{20}$ 1,0256. Er ist in Wasser wenig löslich und destillirt

leicht mit Wasserdämpfen. Durch Eisenchloridlösung wird er violett gefärbt. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien oder Säuren wird er in Aceton, CO_2 und Alkohol gespalten. Ausser durch Einwirkung von Natrium oder Natriumaethylat auf Essigsäureaethylester entsteht er durch theilweise Zersetzung des *Acetondicarbonsäureesters* (s. d.) $CO_2C_2H_5.CH_2COCH_2CO_2C_2H_5$.

Der **Natriumacetessigsäureaethylester** $CH_3COCHNaCO_2C_2H_5$ oder $CH_3C(ONa)=CHCO_2C_2H_5$ krystallisirt in langen Nadeln. Der **Cu-Acetessigester** $(C_6H_9O_3)_2Cu$ entsteht, wenn eine Kupferacetatlösung mit einer aetherischen Acetessigesterlösung durchgeschüttelt wird; beim Kochen mit Methylalkohol wird er durch *Alkoholyse* in $(C_6H_9O_3)CuOCH_3$ übergeführt (B. **35**, 539). **Aluminiumacetessigester** F. 80°, Kp.$_8$ 194° (C. 1900 I, 11).

Von den zahlreichen β-Ketonsäureestern werden im Nachfolgenden einige aufgezählt:

Acetessigsäuremethylester, Kp. 169°; **Methylacetessigsäuremethylester** $CH_3COCH(CH_3)CO_2CH_3$, Kp. 177°; **Aethylester**, Kp. 187°. **Aethylacetessigsäuremethylester** $CH_3CO.CH(C_2H_5)CO_2CH_3$, Kp. 190°; **Aethylester**, Kp. 198°. **Dimethylacetessigester** $CH_3COC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, Kp. 184°. **Diaethylacetessigester**, Kp. 218°. **n-Propylacetessigester**, Kp. 208°. **Methylaethylacetessigester**, Kp. 198°. **Propionylpropionsäureester**, *Methylpropionylessigester* $CH_3CH_2COCH(CH_3).CO_2C_2H_5$, Kp. 196°. **Propionylessigester**, Kp.$_{17}$ 92° und **Butyrylessigsäuremethylester**, Kp.$_{14}$ 85°, aus Cyanessigester und $JMgC_2H_5$ bezw. $JMgC_3H_7$ nach Bildgsw. 4b (S. 438); Butyrylessigester auch durch Spaltung von C-Butyracetessigester (C. 1901 I, 882). **Butyrylisobuttersäureester** $C_3H_7C(CH_3)_2CO_2R$, Kp.$_{29}$ 109°, nach Bildgsw. 4a (S. 437). **n-Caproylessigsäure** $C_5H_{11}COCH_2COOH$ aus Amylpropiolsäure (C. 1901 I, 1316).

β-Diaethoxybuttersäure $CH_3.C(OC_2H_5)_2CH_2.CO_2H$, ist eine syrupöse Flüssigkeit, die beim Erhitzen in CO_2 und Acetonorthoaethylaether (S. 248) zerfällt. Ihr Natriumsalz wird mit alkoholischem Natron aus dem **β-Diaethoxybuttersäureester** $CH_3.C(OC_2H_5)_2CH_2CO_2C_2H_5$ erhalten, dem Product der Umsetzung von Acetessigester mit Orthoameisenester (B. **29**, 1006). Beim Destilliren zerfällt der *β*-Diaethoxybuttersäureester in Alkohol und β-Aethoxycrotonsäureester (S. 422). ***β*-Dithioaethylbuttersäureester** $CH_3C(SC_2H_5)_2CH_2CO_2C_2H_5$, Kp.$_{37}$ 138°, gibt beim Verseifen unter Abspaltung von Mercaptan **β-Thioaethylcrotonsäure** $CH_3C(SC_2H_5):CHCOOH$, F. 91° (B. **32**, 2801; **34**, 2643).

Stickstoffhaltige β-Ketoncarbonsäure-Abkömmlinge.

1. **Amide.** Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Acetessigsäureester entsteht neben β-Amidocrotonsäureester (S. 423): **Acetessigsäureamid** $CH_3COCH_2CONH_2$, F. 50°; es bildet ein krystallinisches Cu-Salz (B. **35**, 583). **Methylacetessigsäureamid** $CH_3.CO.CH(CH_3).CONH_2$, F. 73°, **Aethylacetessigsäureamid**, F. 96°, aus Methyl- und Aethylacetessigester mit Ammoniak (A. **257**, 243).

2. **Nitrile: Cyanaceton,** *Acetessigsäurenitril* CH_3COCH_2CN, Kp. 120 bis 125°, polymerisirt sich plötzlich beim Erhitzen, entsteht nicht aus Chloraceton mit KCN, sondern wird aus Imidoacetessigsäurenitril (S. **443**) mit Salzsäure, sowie durch Umlagerung von α-Methylisoxazol (S. 379) erhalten (B. **25**, 1787). Dagegen setzen sich Chloraethylmethylketon und Chlormethylaethylketon (S. 367) glatt mit Cyankali zu **α-Methylacetessigsäurenitril** CH_3COCH

$(CH_3)CN$, Kp. 146°, und **Propionylacetonitril** $CH_3CH_2COCH_2CN$, Kp. 165°, um (C. 1900 I, 1123; 1901 I, 96).

3. **Imidoacetessigsäurenitril** $CH_3.C(:NH).CH_2.CN$, F. 52°, entsteht durch Polymerisation von Acetonitril mit metallischem Natrium (J. pr. Ch. [2] **52**, 81).

Ueber die Einwirkung von Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin und Semicarbazid, Hydroxylamin, salpetriger Säure, Stickoxyd, Diazomethan, Benzoldiazosalzen, Harnstoff und Amidinen auf β-Ketoncarbonsäureester vgl. die Umwandlungsreactionen 5—12, S. 439, 440.

4. **Dinitrocapronsäure**, *α-Dimethyl-β-dinitrobuttersäure* $CH_3.C(NO_2)_2.C(CH_3)_2.CO_2H$, schmilzt bei 215° unter Zersetzung. Sie entsteht bei anhaltendem Kochen von Kampher mit Salpetersäure (B. **26**, 3051).

Halogensubstituirte β-Ketonsäureester.

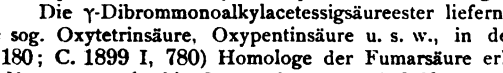
Durch Einwirkung von Chlor allein oder bei Gegenwart von Sulfurylchlorid auf Acetessigester werden die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe, sowie der CH_3-Gruppe durch Chlor ersetzt. Dabei wird zuerst ein Wasserstoffatom der CH_2-Gruppe substituirt, während Brom zuerst die CH_3-Gruppe angreift (A. **278**, 61).

α-Chloracetessigester $CH_3CO.CHCl.CO_2C_2H_5$, $Kp._{10}$ 109°, riecht stechend. **α-Bromacetessigester** $CH_3CO.CHBr.CO_2C_2H_5$, $Kp._{20}$ 90—100°, aus Kupferacetessigester und Brom; er wird durch HBr allmählich (B. **27**, 3168) in **γ-Bromacetessigester** $CH_2Br.CO.CH_2CO_2C_2H_5$, $Kp._9$ 125°, umgelagert (B. **29**, 1042).

Die Constitution beider Verbindungen wurde durch Condensation mit Thioharnstoff zu den entsprechenden Thiazolderivaten festgestellt.

αα-Dichloracetessigester $CH_3COCCl_2CO_2C_2H_5$, Kp. 205°, wird durch Salzsäure in α-Dichloraceton $CH_3COCHCl_2$, CO_2 und Alkohol, durch Alkalien aber in Dichloressigsäure und Essigsäure gespalten. **αα-Dibromacetessigester**, flüssig, bildet das Dioxim $CH_3C(NOH)C(NOH)CO_2C_2H_5$, F. 142°. **αγ-Dibromacetessigester** $CH_2Br.CO.CHBrCO_2C_2H_5$, F. 45—49°.

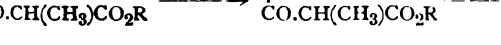
Aus den γ-Monobrommonalkylacetessigestern entstehen nach Demarçay (B. **13**, 1479, 1870) unter Abspaltung von Bromaethyl beim Erhitzen für sich oder mit Wasser eigenthümliche Säuren; aus Brom-methylacetessigester **Tetrinsäure** oder *Methyltetronsäure;* aus Bromaethylacetessigester **Pentinsäure** oder *Aethyltetronsäure* (L. Wolff, A. **291**, 226):



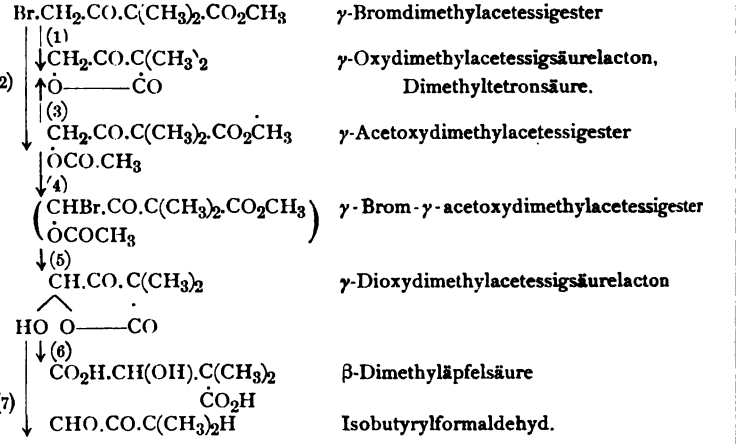
Tetrinsäure= Methyltetronsäure.

Diese Verbindungen sind Lactone von Olefin-βγ-dioxycarbonsäuren und werden später bei den Oxydationsproducten dreisäuriger Alkohole abgehandelt.

Die γ-Dibrommonoalkylacetessigsäureester liefern mit alkoholischem Kali die sog. Oxytetrinsäure, Oxypentinsäure u. s. w., in denen Gorbow (B. **21**, R. 180; C. 1899 I, 780) Homologe der Fumarsäure erkannte. Oxytetrinsäure ist *Mesaconsäure* (s. d.), Oxypentinsäure: *Aethylfumarsäure* (s. d.) u. s. w. Die Bildung dieser Olefindicarbonsäuren aus γγ-Dibrommonoalkylacetessigestern erklärt sich einfach durch die Annahme, dass zuerst Keto- beziehungsweise Aldehydosäuren entstehen, die sich dann in ungesättigte Dicarbonsäuren umlagern (B. **32**, 1005):



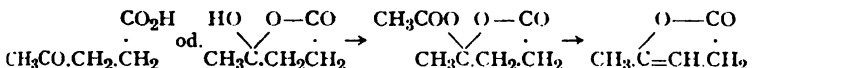
Dagegen geben die γ-Bromdialkylacetessigester nach Conrad und Gast Lactone von Paraffin-γ-oxy-β-ketoncarbonsäuren (1). Das Bromatom z. B. des γ-Bromdimethylacetessigesters kann durch Acetoxyl ersetzt werden (2), so entsteht der γ-Acetoxydimethylacetessigester, der von selbst unter Abspaltung von Methylacetat in das γ-Oxydimethylacetessigsäurelacton übergeht (3). Brom tritt von neuem an das γ-Kohlenstoffatom des γ-Acetoxydimethylacetessigesters (4). Behandelt man dieses nicht isolirte Bromsubstitutionsproduct mit Wasser, so bildet sich sofort das Lacton der γ-Dioxydimethylacetessigsäure (5). In ihren Salzen ist letztere Verbindung Aldehydoketoncarbonsäure, die durch Alkalien in β-Dimethyläpfelsäure umgelagert wird (6), während sie beim Schmelzen einen Ketoaldehyd, den Isobutyrylformaldehyd, (S. 373) liefert (7). Des leichteren Verständnisses halber folgt eine schematische Darstellung dieser genetischen Beziehungen (B. **31**, 2726, 2954):



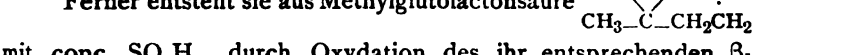
Durch Einwirkung von Ammoniak auf den γ-Bromdimethylacetessigester bildet sich das Lactam der γ-Amidodimethylacetessigsäure, das Dimethylketopyrrolidon, welches sich mit Salzsäure in Amidodimethylaceton (S. 369) spaltet (B. **32**, 1199).

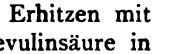
γ-Ketoncarbonsäuren.

Die γ-Ketoncarbonsäuren unterscheiden sich von den β-Ketoncarbonsäuren dadurch, dass sie beim Erhitzen nicht CO_2, sondern H_2O abspalten und in ungesättigte γ-Lactone übergehen. Durch Reduction entstehen aus ihnen γ-Oxysäuren, die leicht gesättigte γ-Lactone liefern. Sehr bemerkenswerth ist die Bildung ausgezeichnet krystallisirender Acetylverbindungen beim Behandeln der γ-Ketoncarbonsäuren mit Essigsäureanhydrid. Diese Reaction, ferner die Bildung ungesättigter γ-Lactone bei der Destillation befürworten es, die γ-Ketoncarbonsäuren als γ-Oxylactone aufzufassen:



Laevulinsäure, β-*Acetylpropionsäure*, γ-*Keto-* oder γ-*Oxovaleriansäure [4-Pentanonsäure]*, $CH_3COCH_2CH_2CO_2H$ oder $CH_3C(OH).CH_2CH_2COO$, F. 32,5°, Kp_{12} 144°, Kp. 239° unter gewöhnlichem Druck, wobei eine geringe Zersetzung stattfindet. Die Laevulinsäure ist mit der Methylacetessigsäure isomer, welche auch als α-Acetylpropionsäure bezeichnet werden kann. Laevulinsäure entsteht aus den *Hexosen* (s. d.) beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, leichter aus Laevulose — daher der Name — als aus Dextrose. Zu ihrer Darstellung erhitzt man Rohrzucker oder Stärke mit Salzsäure (B. **19**, 707, 2572; **20**, 1775, A. **227**, 99). Ihre Constitution folgt aus ihrer unmittelbaren und ihrer mittelbaren Synthese: Aus Bernsteinsäuremonoaethylesterchlorid $Cl.CO.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ mit Zinkmethyl (C. 1899 II, 418) und aus dem Product der Einwirkung von Chloressigester auf Natriumacetessigester, aus Acetbernsteinsäureester, beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser (Conrad, A. **188**, 223):



Ferner entsteht sie aus Methylglutolactonsäure 

mit conc. SO_4H_2, durch Oxydation des ihr entsprechenden β-Acetopropylalkohols (S. 367), durch Oxydation des Methylheptenons (S. 254), des Linalools und des Geraniols, zweier zu der Gruppe der olefinischen Terpene gehörigen Verbindungen. Beim Verseifen von Crotonaldehydcyanhydrin mit warmer Salzsäure entsteht Laevulinsäure durch Umlagerung der zunächst gebildeten Propenylglycolsäure (S. 422).

Die Laevulinsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich und erleidet folgende Umwandlungen: 1. Bei der langsamen Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt sie in Wasser, α- und β-*Angelicalacton* (S. 423). 2. Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor auf 150—200° wird die Laevulinsäure in n-*Valeriansäure* verwandelt. 3. Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht das Natriumsalz der γ-*Oxyvaleriansäure*, welche in freiem Zustande ausgeschieden γ-*Valerolacton* bildet (S. 401). 4. Durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Lae-

vulinsäure theils zu Essigsäure und Malonsäure, theils zu Bernsteinsäure und CO_2 oxydirt.

5. Brom führt die Laevulinsäure in Bromsubstitutionsproducte S. 447 über, 6. Jodsäure in *Bijodacetacrylsäure*. 7. Mit P_2S_3 liefert die Laevulinsäure *Thiotolen* $C_4H_3S.CH_3$ (Bd. II). Ueber das Verhalten von Laevulinsäure gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin s. stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ-Ketonsäuren.

Kernsynthetische Reactionen: 8. Mit Blausäure verbindet sich die Laevulinsäure zu dem Nitril einer *Lactonsäure:* $CH_3.\overline{C(CN)CH_2CH_2COO}$. s. *Methyloxyglutarsäure*. 8. Mit Benzaldehyd condensirt sich die Laevulinsäure in saurer Lösung zu *β-Benzallaevulinsäure*, in alkalischer Lösung zu *δ-Benzallaevulinsäure* (A. **258**, 129; B. **26**, 349) 9. Bei der Electrolyse von laevulinsaurem Kali entsteht 1,4-Diacetylbutan (S. 377; B. **33**, 655).

Abkömmlinge der Laevulinsäure.

Laevulinsaures Calcium $(C_5H_7O_3)_2Ca + 2H_2O$. **Silbersalz** $C_5H_7O_3Ag$, krystallinisch, schwer löslich. **Laevulinsäuremethylester** $C_5H_7O_3.CH_3$, Kp. 191°, **Aethylester**, Kp. 200°. Besonders bemerkenswerth ist die

Acetyllaevulinsäure, *γ-Acetoxyl-γ-valerolacton* $\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3.C.CH_2CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O.CO$ F. 78°,

sie entsteht aus Laevulinsäure und Essigsäureanhydrid, aus laevulinsaurem Silber und Acetylchlorid, aus Laevulinsäurechlorid und Silberacetat, aus α-Angelicalacton und Essigsäure. Die letztere Bildungsweise, sowie die Bildung von α- und β-Angelicalacton beim Erhitzen der Acetlaevulinsäure lassen sich am einfachsten unter Annahme der obigen Constitutionsformel verstehen (A. **256**, 314). **Laevulinsäurechlorid**, *γ-Chlorvalerolacton* $CH_3.\overline{CCl.CH_2CH_2COO}$, Kp.$_{15}$ 80°, entsteht durch Addition von HCl an α-Angelicalacton und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Laevulinsäure (A. **256**, 334). **Laevulinsäureamid**, *γ-Amidovalerolacton* $CH_3.\overline{C(NH_2).CH_2CH_2COO}$, aus Laevulinsäureester und aus α-Angelicalacton mit NH_3 (A. **229**, 249).

Homologe Laevulinsäuren entstehen aus Homologen des Acetbernsteinsäureesters; **β-Methyllaevulinsäure**, *β-Acetbuttersäure* $CH_3CO.CH(CH_3)CH_2.CO_2H$, F. −12°, Kp. 242°, aus α-Methylacetbernsteinsäureester, bildet ein schwerlösliches Semicarbazon (C. 1900 II, 242). **α-Methyllaevulinsäure**, *β-Acetylisobuttersäure* $CH_3.CO.CH_2CH(CH_3)CO_2H$, Kp. 248°. **Homolaevulinsäure**, *δ-Methyllaevulinsäure* $CH_3CH_2CO.CH_2CH_2CO_2H$, F. 32°, aus βγ-Dibromcapronsäure (A. **268**, 69), neben einem Oxycaprolacton. **α-Aethyllaevulinsäure** $CH_3CO.CH_2CH(C_2H_5).CO_2H$, Kp. 250—252°.

Mesitonsäure, *αα-Dimethyllaevulinsäure* $CH_3CO.CH_2C(CH_3)_2CO_2H$, F. 74°, Kp.$_{15}$ 138°, entsteht aus dem Additionsproduct von Salzsäure an Mesityloxyd durch Behandlung mit Cyankalium und Verseifung des Nitrils mit Salzsäure (A. **247**, 99), sowie durch Erhitzen von Mesitylsäure (s. d.) mit Salzsäure (B. **25**, R. 905). Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert die Mesitonsäure: Dimethylmalonsäure.

ββ-Dimethyllaevulinsäure $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2H$, Kp.$_{18}$ 151°, entsteht aus α-as-Dimethylbernsteinsäurechlorid und Zinkmethyl (C. 1899 II, 524).

δδ-Dimethyllaevulinsäure $(CH_3)_2.CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$. F. 40°, entsteht aus dem Umsetzungsproduct von γ-Bromdimethylacetessigester mit Natriummalonsäureester durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. **30**, 864).

durch Oxydation von Dimethylacetonylaceton (S. 377) (B. **31**, 2311), aus Isoheptensäure-dibromid (S. 328) mit Sodalösung (A. **288**, 133), auch ist sie durch Oxydation verschiedener der Terpengruppe (vgl. Bd. II) angehöriger Substanzen erhalten worden, z. B. aus Thujon.

β.δ-Dimethyllaevulinsäure $CH_3CH_2COCH(CH_3)CH_2COOH$, Kp.$_{21}$ 154°, ist aus γ-Aethyliden-β-methylbutyrolacton, einem Abbauproduct der Dicrotonsäure (s. d.), sowie durch Spaltung des $\alpha\alpha_1$-Dimethylacetondicarbon-α-essigesters gewonnen worden (B. **33**, 3323).

Halogensubstituirte γ-Ketonsäuren. **α-Bromlaevulinsäure** $CH_3CO.CH_2CHBr.CO_2H$, F. 79°, aus β-Acetacrylsäure und HBr, liefert beim Kochen mit Wasser α-Hydroxylaevulinsäure (s. d.). **β-Bromlaevulinsäure** $CH_3.CO.CHBr.CH_2CO_2H$, F. 59°, wurde beim Bromiren von Laevulinsäure und aus dem Additionsproduct von Brom an α-Angelicalacton (S. 423) mit Wasser erhalten. Sie geht mit Sodalösung in α-Hydroxylaevulinsäure und β-Acetacrylsäure über. Mit NH_3 liefert sie Tetramethylpyrazin, mit Anilin: Py-2,3-Dimethylindol (B. **21**, 3360).

αβ-Dibromlaevulinsäure $CH_3CO.CHBr.CHBr.CO_2H$, F. 108°, aus β-Acetacrylsäure mit Br_2. **βδ-Dibromlaevulinsäure** $CH_2Br.CO.CHBr.CH_2CO_2H$, F. 115°, entsteht beim Bromiren von Laevulinsäure. Sie liefert beim Kochen mit Wasser Diacetyl (S. 374) und Glyoxylpropionsäure $HOC.CO.CH_2CH_2CO_2H$; mit conc. NO_3H: Dibromdinitromethan und Monobrombernsteinsäure; mit conc. SO_4H_2: zwei isomere Dibromdiketo-R-pentene (Bd. II).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der γ-Ketonsäuren.

1. **Laevulinsäureamid** $CH_3CO.CH_2CH_2.CONH_2$, oder $CH_3.\overline{C(NH_2)CH_2.CH_2.COO}$, F. 107°, s. S. 446.

2. Einwirkung von Hydrazin NH_2NH_2: **Laevulinsaurehydrazid** $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CONH.NH_2$(?), F. 82°. Beim Erhitzen bildet sich aus diesem Hydrazid ein Lactazam (S. 424): das **3-Methylpyridazolon**, *3-Methylpyridazinon* $CH_3(C{=}N.\overline{NH)CH_2CH_2.CO}$, F. 94° (B. **26**, 408; J. pr. Ch. [2] **50**, 522).

3. Einwirkung von Phenylhydrazin $NH_2NHC_6H_5$: Es entsteht zunächst ein Hydrazon, das beim Erhitzen ebenfalls in ein Lactazam übergeht: **Laevulinsäurephenylhydrazon** $CH_3C(=N.NHC_6H_5)CH_2CH_2CO_2H$, F. 108°. **3-Methyl-n-phenylpyridazolon** $CH_3C(=N\overline{NC_6H_5)CH_2CH_2CO}$, F. 81° (A. **253**, 44). Schmilzt man das Laevulinsäurephenylhydrazon mit Chlorzink, so geht es in **Dimethylindolessigsäure** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C-CH_2CO_2H\\ \geqslant C.CH_3\\ N-CH_3\end{matrix}\right.$ über. **Phenylhydrazonmesitonsäure,** *Phenylhydrazon-α-dimethyllaevulinsäure* $CH_3C(=NNHC_6H_5)CH_2.C(CH_3)_2.CO_2H$, F. 121,5°. **3-Methyl-1-dimethyl-n-phenylpyridazolon** $CH_3C(=N\overline{NC_6H_5)CH_2C(CH_3)_2CO}$, F. 84° (A. **247**, 105).

4. Einwirkung von Hydroxylamin: **Laevulinsäureoxim** $CH_3C(NOH)CH_2CH_2CO_2H$, F. 95° (B. **25**, 1930). Durch concentrirte SO_4H_2 lagert sich dieses Oxim in Succinmethylimid $\begin{matrix}CH_2CO\\ \cdot\\ CH_2CO\end{matrix}\!\!>NCH_3$ um.

δ-Ketoncarbonsäuren u. a. m.

Derartige Säuren sind aus Acetylglutarsäuren (s. d.) durch Abspaltung von CO_2 erhalten worden; sie liefern durch Reduction *δ-Lactone* (S. 402).

γ-Acetylbuttersäure $CH_3CO.CH_2CH_2CH_2CO_2H$, F. 13°, Kp. 275°, entsteht auch durch Oxydation von γ-Acetobutylalkohol (S. 367) und aus Dihydroresorcin mit Barytwasser (Bd. II). Mit Natriumaethylat geht der γ-Acetylbuttersäureester wieder in Dihydroresorcin über. **γ-Aethyl-γ-acetylbuttersäure** $CH_3CO.CH(C_2H_5)CH_2CH_2CO_2H$, Kp 280°, Kp.$_{10}$ 173°. **γγ-Dimethyl-γ-acetylbuttersäure** $CH_3.CO.C(CH_3)_2.CH_2CH_2CO_2H$, F. 48°, aus αα-Dimethylglutaraethylestersäurechlorid mit Zinkmethyl (C. 1899 II, 524) und aus Isolauronolsäure, sowie β-Campholensäure durch Oxydation (C. 1897 I, 26). **γ-Butyrylbuttersäure** $CH_3CH_2.CH_2.CO.CH_2CH_2CH_2CO_2H$, F. 34°, aus Coniin (Bd. II) mit H_2O_2.

Einige höhere Ketoncarbonsäuren sind durch Oxydation hydroaromatischer Verbindungen der Terpengruppe erhalten worden und für deren Constitution von Bedeutung. Andere Ketoncarbonsäuren entstehen aus Acetylencarbonsäuren (S. 331) durch Anlagerung von Wasser mittelst concentrirter Schwefelsäure. So die **Ketostearinsäure**, aus der Stearolsäure (S. 332), die sich aus dem Oelsäure- und dem Elaïdinsäuredibromid durch Behandlung mit alkoholischem Kali bildet. Ueber die Verwerthung dieser Ketoncarbonsäuren zur Ermittelung der Constitution der mit ihnen in genetischen Beziehungen stehenden Olefin- und Acetylencarbonsäuren s. Oelsäure (S. 329).

5-Isopropylheptan-2-onsäure, *β-Isopropyl-δ-acetylvaleriansäure* $CH_3CO.CH_2.CH_2.CH(C_3H_7)CH_2CO_2H$, F. 40°, Kp.$_{20}$ 192°, aus Tetrahydrocarvon (Bd. II). **2,6-Dimethyloktan-3-onsäure**, *β-Methyl-δ-isobutylvaleriansäure* $CH_3.CH(CH_3)CO.CH_2.CH_2CH(CH_3)CH_2CO_2H$, Kp.$_{20}$ 186°, aus Menthon (Bd. II).

Undekanonsäure $CH_3.CO[CH_2]_8.CO_2H$ (?), F. 49°, aus Undecolsäure (S. 332).

10-Ketostearinsäure, *10-Oxostearinsäure* $CH_3[CH_2]_7CO[CH_2]_8CO_2H$, F. 76°, entsteht aus Stearolsäure (S. 332) mit conc. Schwefelsäure. Ueber die Spaltung ihres Oxims s. Oelsäure S. 329.

9-Ketostearinsäure $CH_3[CH_2]_8CO[CH_2]_7CO_2H$, F. 83°, aus Chlorketostearinsäure (B. **29**, 806), einem Umwandlungsproduct der Ricinusölsäure (S. 320).

B. Ungesättigte Ketoncarbonsäuren. Olefinketoncarbonsäuren.

β-Ketoncarbonsäuren: Aethyliden-acetessigester $CH_3CH{:}C<^{CO_2C_2H_5}_{CO.CH_3}$ Kp. 211°, entsteht aus Aethylaldehyd und Acetessigester mit Salzsäure oder Ammoniak, Diaethylamin, Piperidin (A. **218**, 172; B. **29**, 172; **31**, 735); setzt sich mit CH_3MgJ zu einem Salz des Isopropylacetessigesters um (C. 1902 I, 1197).

Isopropylidenacetessigester $(CH_3)_2C{:}C<^{CO_2C_2H_5}_{CO.CH_3}$, Kp. 215°, aus Aceton und Acetessigester mit HCl, dann mit Chinolin (B. **30**, 481).

γ-Ketoncarbonsäuren: β-Acetylacrylsäure $CH_3CO.CH{=}CH.CO_2H$, F. 125°, wird aus β-Bromlaevulinsäure (S. 447) neben β-Hydroxylaevulinsäure, sowie aus *Chloralaceton* (S. 367) mit Sodalösung erhalten. Sie geht durch Reduction in Laevulinsäure (S. 445), durch Addition von Brom und BrH in αβ-Dibrom- bezw. α-Bromlaevulinsäure über (A. **264**, 234; Constitution der β-Acetylacrylsäure s. auch B. **35**, 1157).

β-Trichloracetylacrylsäure, *Trichlorphenomalsäure* $CCl_3CO.CH{=}CH.CO_2H$ oder $CCl_3C(OH)CH{=}CH.COO$, F. 131°, entsteht aus Benzol durch ClO_3K und SO_4H_2 (A. **223**, 170; **239**, 176). Sie zerfällt mit Barytwasser in

$CHCl_3$ und *Maleïnsäure* und geht mit Essigsäureanhydrid in **Acetyltrichlorphenomalsäure** $CCl_3C(OCOCH_3).CH{=}CHCOO$, F. 86° (A. **254**, 152), über. **Perchloracetylacrylsäure** $CCl_3.COCCl{=}CCl.CO_2H$, F. 83—84°, (B. **26**, 511) und andere gechlorte Acetylacryl- und Acetyl-methacrylsäuren (B. **26**, 1670) wurden nach vorausgegangener Chlorirung durch Aufspaltung von Benzolderivaten erhalten.

β-Acetyl-dibromacrylsäure $CH_3.COCBr{:}CBr.COOH$ oder $CH_3C(OH).CBr{=}CBrCOO$, F. 78°, aus α-Tribromthiotolen mit Salpetersäure. Ihr auffallend kleines Leitungsvermögen befürwortet die Lactonformel (B. **24**, 77; **26**, R. 16).

δ-Ketoncarbonsäuren. Gechlorte δ-Ketoncarbonsäuren sind aus den Ketochloriden des Resorcins und Orcins erhalten worden, z. B. **Trichloracetyltrichlorcrotonsäure** $CCl_3CO.CCl{=}CH.CCl_2CO_2H$ u. a. s. B. **26**, 317, 504, 1666.

Die Kohlensäure und ihre Abkömmlinge.

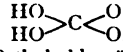
Die Salze und Ester der Kohlensäure leiten sich von dem in freiem Zustande nicht beständigen Kohlensäurehydrat $CO(OH)_2$ ab, das auch als Oxyameisensäure HO.COOH aufgefasst werden kann (S. 261). Die Kohlensäure zeigt aber ihrer symmetrischen Structur wegen ein von den anderen Oxysäuren mit drei Atomen Sauerstoff (S. 382) abweichendes Verhalten. Sie ist eine schwache zweibasische Säure und bildet den Uebergang zu den zweibasischen Carbonsäuren, vor denen sie daher abgehandelt wird.

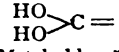
Versucht man aus den kohlensauren Salzen oder Carbonaten das Kohlensäurehydrat durch eine stärkere Säure abzuscheiden, so spaltet das Hydrat, wie dies fast immer geschieht, wenn zwei Hydroxyle an demselben Kohlenstoffatom stehen, ein Molecül Wasser ab und es entsteht das bereits ebenso wie die Carbonate in der anorganischen Chemie abgehandelte Kohlendioxyd CO_2, das Anhydrid der Kohlensäure (Anorg. Ch.). Die Carbonate erinnern im Verhalten an die *Sulfite*, das Kohlendioxyd an das *Schwefeldioxyd* oder *Schwefligsäure-anhydrid*.

Jede Kohlenstoffverbindung, die ein Kohlenstoffatom mit einem Sauerstoffatom in doppelter Bindung enthält, kann man auffassen als das Anhydrid einer ihr entsprechenden Dihydroxylverbindung (vgl. S. 213, 258). Die Kohlensäurehydratformel $C{=}O(OH)_2$ kann man als die Formel eines Anhydrides der Verbindung $C(OH)_4$ ansehen. Natürlich wird eine Verbindung dieser Form ebenso wenig beständig sein wie die Orthoameisensäure $HC(OH)_3$ (S. 258). Aber Ester, die sich von der Formel $C(OH)_4$ ableiten, sind in der That darstellbar, es sind die sog. Orthokohlensäureester. Im weiteren Sinn können wir daher alle Methanderivate, bei denen die vier Wasserstoffe durch vier ein-

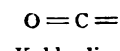
werthige Elemente oder Reste ersetzt sind, als Abkömmlinge der Orthokohlensäure auffassen, z. B. *Tetrachlor-*, *Tetrabrom-*, *Tetrajod-* und *Tetrafluormethan*. Tetrachlormethan wäre im Sinne dieser Auffassung das Chlorid der Orthokohlensäure. Diese Verbindungen werden im Nachfolgenden zusammen mit dem Chlorpikrin CCl_3NO_2, Brompikrin CBr_3NO_2, Bromnitroform $CBr(NO_2)_3$ und Tetranitromethan oder Nitrokohlenstoff $C(NO_2)_4$ als Abkömmlinge der Orthokohlensäure abgehandelt. Der Tetraamidokohlenstoff ist nicht bekannt, es tritt vielmehr bei den Reactionen, bei denen man sein Entstehen erwarten könnte, Ammoniak aus, und es bildet sich das Guanidin, das zu dem hypothetischen Tetraamidokohlenstoff, dem Amid der Orthokohlensäure, in ähnlichem Verhältniss steht, wie das Metakohlensäurehydrat zu dem Orthokohlensäurehydrat:

$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$
Orthokohlensäure nicht existenzfähig



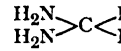


$$\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!\!>C=O$$
Metakohlensäure nicht existenzfähig

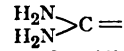


$$O=C=O$$
Kohlendioxyd Kohlensäureanhydrid

$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$
Amid d. Orthokohlensäure nicht existenzfähig



$$\begin{matrix} H_2N \\ H_2N \end{matrix}\!\!>C=NH$$
Guanidin.



Kohlenoxyd CO, das erste Oxydationsproduct des Kohlenstoffs wurde im Anschluss an die Ameisensäure (S. 271) abgehandelt. Ob bei der Oxydation des Kohlenstoffs Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd entsteht, hängt von der Temperatur ab, bei hoher Temperatur entsteht nur Kohlenoxyd, der Kohlenstoff wirkt dann als zweiwerthiges Element.

Kohlendioxyd CO_2 ist das letzte Verbrennungsproduct des Kohlenstoffs, in welches unter den geeigneten Bedingungen der Kohlenstoffgehalt jeder organischen Substanz umgewandelt werden kann. In Form von CO_2 wird der Kohlenstoff bei der quantitativen Analyse der Kohlenstoffverbindungen bestimmt (S. 3).

Auf einige Bildungsweisen der Kohlensäure, die für die organische Chemie von besonderer Bedeutung sind, sei an dieser Stelle hingewiesen. Kohlensäure entwickelt sich aus gährungsfähigen Zuckerarten bei dem Process der geistigen Gährung (S. 134). Die Kohlensäure entsteht leicht durch Oxydation der Ameisensäure (S. 261), in die sie durch Reduction umgewandelt wird (B. 28, R. 458). Man kann den Carbonsäuren, d. h. den Säuren, welche Carboxyl $-C\!\!<\!\!\begin{matrix} O-H \\ O \end{matrix}$ enthalten, CO_2 entziehen, wobei Wasserstoff an die Stelle des Carboxyls tritt: Diejenigen

Polycarbonsäuren, welche zwei Carboxyle miteinander, oder zwei und mehr Carboxyle mit demselben Kohlenstoffatom verbunden enthalten, spalten beim Erhitzen leicht CO_2 ab. Im letzteren Falle entstehen Carbonsäuren, bei denen jedes übrig bleibende Carboxyl an einem besonderen Kohlenstoffatom steht, z. B.:

Malonsäure $CH_2\langle^{CO_2H}_{CO_2H} \longrightarrow CO_2$ und CH_3CO_2H.

Aehnlich verhalten sich die β-Ketoncarbonsäuren (S. 434) z. B.:

Acetessigsäure $CH_3.CO.CH_2.CO_2H \longrightarrow CO_2$ und $CH_3CO.CH_3$.

Monocarbonsäuren, bezw. ihren Alkalisalzen kann man CO_2 durch Erhitzen mit NaOH entziehen als CO_3Na_2 (S. 87):

$$CH_3.CO_2Na + NaOH = CO_3Na_2 + CH_4.$$

Aus conc. Lösungen der Alkalisalze von Carbonsäuren wird durch den electrischen Strom CO_2 abgeschieden (S. 89), z. B.:

$$2CH_3CO_2K \longrightarrow \overbrace{CH_3CH_3 + 2CO_2}^{+} \text{ und } 2K.$$

Calciumsalze von Carbonsäuren zersetzen sich beim Erhitzen unter Bildung von Calciumcarbonat in Ketone (S. 214) z. B.:

$$(CH_3CO_2)_2Ca \longrightarrow CO_3Ca + CH_3COCH_3.$$

Diese und ähnliche Reactionen, bei denen sich CO_2 aus organischen Verbindungen in glatter Weise abspaltet, sind für die Bildung verschiedener Körperklassen von hervorragender Bedeutung.

Den Reactionen, bei denen sich CO_2 abspaltet, steht die CO_2-Aufnahme einiger organ. Alkaliverbindungen gegenüber: Kernsynthesen, bei denen Carbonsäuren entstehen:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3CO_2Na \text{ (S. 277)}$$
$$C_6H_5ONa + CO_2 = C_6H_4\langle^{CO_2Na}_{OH} \text{ (vgl. } \textit{Salicylsäure} \text{ Bd. II).}$$

Ester der Metakohlensäure oder gewöhnlichen Kohlensäure.

Die **primären Ester** der Kohlensäure sind in freiem Zustande nicht beständig. Sie entstehen aus Alkoholen und Kohlendioxyd bei niederer Temperatur (B. **31**, 3001).

Das Baryumsalz der Methylkohlensäure erhielten Dumas und Peligot beim Einleiten von Kohlensäure in eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Baryt (A. **35**, 283). Magnesiummethylat verbindet sich mit CO_2 zu Magnesiummethylcarbonat (B. **30**, 1836). Aethylkohlensaures Kalium $CO\langle^{O.C_2H_5}_{OK}$ scheidet sich beim Einleiten von CO_2 in die alkoholische Lösung von Kaliumalkoholat in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Wasser werden diese Salze in Carbonat und Alkohol zerlegt.

Die **neutralen Ester** entstehen 1. bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf kohlensaures Silber:

$$CO_3Ag_2 + 2C_2H_5J = CO_3(C_2H_5)_2 + 2AgJ;$$

ferner 2. durch Einwirkung der Chlorkohlensäureester (S. 455) auf Alkohole, wobei auch gemischte Ester erhalten werden können:

$$CO\begin{matrix}Cl\\O.CH_3\end{matrix} + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.CH_3\end{matrix} + HCl$$

Methylaethylcarbonat.

Hierbei zeigt es sich, dass beim Erwärmen die höheren Alkohole aus den gemischten Estern die niederen Alkohole zu verdrängen vermögen:

$$CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.CH_3\end{matrix} + C_2H_5.OH = CO\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix} + CH_3OH$$

Methylaethylester — Diaethylester.

Die Reaction muss daher zur Gewinnung der gemischten Ester bei niedriger Temperatur ausgeführt werden.

Für die Natur der entstehenden Körper ist es gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Alkylgruppen eingeführt werden, ob man z. B. vom Chlorameisensäure-methylester ausgehend Aethylalkohol einwirken lässt, oder umgekehrt auf Chlorameisensäure-aethylester mit Methylalkohol reagirt; in beiden Fällen bildet sich derselbe Kohlensäure-methylaethylester (B. **18**, 2417; vgl. *Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffvalenzen* S. 27 und C. 1901 II, 219).

Die neutralen Kohlensäureester sind aetherisch riechende Flüssigkeiten, die sich in Wasser leicht lösen. Mit Ausnahme des Dimethyl- und des Methylaethylesters sind alle leichter als Wasser. Mit Ammoniak bilden sie zunächst die Carbaminsäureester (S. 461) und dann Harnstoff. Durch Erhitzen mit PCl_5 wird eine ihrer Alkylgruppen, und zwar bei den gemischten Estern stets die niedere, unter Bildung von Chlorameisensäureestern herausgenommen:

$$CO\begin{matrix}O.CH_3\\O.C_2H_5\end{matrix} + PCl_5 = CO\begin{matrix}Cl\\O.C_2H_5\end{matrix} + PCl_3O + CH_3Cl.$$

Kohlensäuredimethylester $CO(OCH_3)_2$, Kp. 91°, entsteht auch aus Chlorameisensäureester mit Bleioxyd. **Methylaethylester** $CH_3OCOOC_2H_5$, Kp. 109°. **Diaethylester** $CO(OC_2H_5)_2$, Kp. 126°, bildet sich auch aus Oxalsäureaethylester unter Entwicklung von CO beim Erwärmen mit Natrium oder Natriumalkoholat. **Methylpropylester**, Kp. 131°.

Glycolcarbonat, *Kohlensäureaethylenester* $CO\begin{matrix}O.CH_2\\O.CH_2\end{matrix}$, F. 39°, Kp. 236°, aus *Glycol* und *Phosgen* $COCl_2$.

Orthokohlensäureabkömmlinge (S. 450).

Orthokohlensäureester oder vierbasische Kohlensäureester (1864 Bassett, **A. 132**, 54) entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Chlorpikrin, z. B.:

$$CCl_3NO_2 + 4C_2H_5ONa = C(OC_2H_5)_4 + 3NaCl + NO_2Na$$

Orthokohlensäureaethylester $C(OC_2H_5)_4$, Kp. 158°, besitzt einen aetherischen Geruch und geht mit Ammoniak erhitzt in Guanidin (S. 481) und Alkohol über. Der **Propylester** $C(O.C_3H_7)_4$, kocht bei 224°, der **Isobutylester** bei 245°; der **Methylester** scheint nicht darstellbar zu sein (A. **205**, 254).

Als der Orthokohlensäure entsprechende Halogenide erscheinen die Tetrahalogenmethane, die zu den Orthokohlensäureestern in einem ähnlichen systematischen Verhältnisse stehen wie Chloroform, Bromoform und Jodoform zu den Orthoameisensäureestern. Allein es ist bis jetzt nicht gelungen, aus den Tetrahalogenmethanen die Orthokohlensäureester zu bereiten. Ferner werden im Anschluss an die Orthokohlensäureester einige Nitrohalogenmethane abgehandelt.

Tetrahalogenmethane:

Tetrafluormethan, Tetrafluorkohlenstoff CF_4, ist ein farbloses, durch Druck verdichtbares Gas. Bemerkenswerth ist, dass das CF_4 zu den wenigen Kohlenstoffverbindungen gehört, die man unmittelbar aus den Elementen darstellen kann. Fein zertheilter Kohlenstoff, z. B. Lampenruss, verbindet sich mit Fluor unter Licht- und Wärmeentwicklung zu CF_4.

Tetrachlormethan CCl_4, Kp. 78,5°, D_0 1,631. *Vierfach-Chlorkohlenstoff*, entsteht: 1. bei der Einwirkung von Chlor auf siedendes Chloroform im Sonnenlicht oder unter Zusatz von Jod; 2. bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei 20—40°, wobei auch C_2Cl_4 und C_2Cl_6 auftreten (B. **27**, 3160); 3. beim Behandeln von CS_2 mit S_2Cl_2 und kleinen Mengen Eisen; $CS_2 + 2S_2Cl_2 = CCl_4 + 6S$ (D. R. P. 72999). Reindarstellung s. C. 1899 II, 1098.

Es ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Bei —30° erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. CCl_4 ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele Substanzen und wird technisch dargestellt. Mit alkoholischer Kalilösung erhitzt, zersetzt es sich nach der Gleichung:

$$CCl_4 + 6KOH = CO_3K_2 + 3H_2O + 4KCl.$$

Beim Durchleiten der Dämpfe durch eine glühende Röhre zersetzt es sich unter Bildung von C_2Cl_4 und C_2Cl_6. Diese Reaction ist bemerkenswerth, weil sie, wie wir bei der Essigsäure (S. 316) erfahren haben, eine Rolle bei der ersten Synthese dieser am längsten bekannten Säure spielt. Mit Phenolen und Natronlauge erwärmt, liefert Tetrachlorkohlenstoff: *Phenolcarbonsäuren* (Bd. II).

Tetrabrommethan CBr_4, F. 92,5°, Kp. 189°, durch Einwirkung von Bromjod auf Bromoform oder Schwefelkohlenstoff erhalten, krystallisirt in glänzenden Tafeln.

Tetrajodmethan, *Jodkohlenstoff* CJ_4, wird durch Erhitzen von CCl_4 mit Aluminiumjodid erhalten. Es krystallisirt aus Aether in dunkelrothen, regulären Octaëdern, D_{20} 4,32, und zersetzt sich leicht an der Luft, namentlich beim Erwärmen, in CO_2 und Jod.

Nitroabkömmlinge der Orthokohlensäure.

Chlorpikrin, *Nitrochloroform* $CCl_3(NO_2)$, Kp. 112°, D_0 1,692, entsteht häufig bei der Einwirkung von Salpetersäure auf gechlorte Kohlenstoffverbindungen, wie Chloral, ferner auch bei der Einwirkung von Chlor oder Chlorkalk auf Nitrokörper wie Pikrinsäure und Nitromethan, auch aus Knallquecksilber (S. 274). Man stellt es durch Einwirkung von Chlorkalk (10 Th.), der mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt wird, auf Pikrinsäure oder [2,4,6]-Trinitrophenol $C_6H_2[1]OH[2,4,6](NO_2)_3$ (1 Th.) dar (A. 189, 111).

Es besitzt einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Bei raschem Erhitzen explodirt es. Bei der Einwirkung von Essigsäure und Eisen wird es zu Methylamin reducirt:

$$CCl_3(NO_2) + 12H = CH_3.NH_2 + 3HCl + 2H_2O.$$

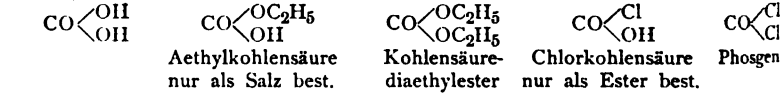
Beim Behandeln mit Alkalisulfit geht es in Formyltrisulfosäure (S. 271), mit Ammoniak in Guanidin, mit Natriumaethylat in Orthokohlensäureester (S. 452) über.

Brompikrin $CBr_3(NO_2)$, F. +10°, kann unter stark vermindertem Druck unzersetzt destillirt werden und entsteht ähnlich dem Chlorpikrin durch Erhitzen von Pikrinsäure mit Calciumhypobromit (Calciumhydrat und Brom), ferner durch Einwirkung von Brom auf Nitromethan (S. 177). Es ist dem Chlorpikrin sehr ähnlich.

Hierher gehören noch Bromnitroform und Tetranitromethan sowie die Salze des Nitroforms, Substanzen, die bereits bei den Nitroparaffinen S. 181 gebracht wurden.

Chloride und Azide der Kohlensäure.

Von einer zweibasischen Säure leiten sich theoretisch zwei Reihen von Salzen, zwei Reihen von Estern und zwei Chloride ab:



Aethylkohlensäure nur als Salz best. — Kohlensäurediaethylester — Chlorkohlensäure nur als Ester best. — Phosgen

1. **Chlorkohlensäureester.** Das primäre Chlorid der Kohlensäure, die Chlorkohlensäure, ist nicht bekannt; sie spaltet zu leicht HCl ab; wohl aber kennt man die Ester der Chlorkohlensäure, welche bei der Einwirkung von Alkoholen auf das secundäre Chlorid der Kohlensäure, auf das Phosgen oder Kohlenoxychlorid, gebildet werden (Dumas 1833). Man bezeichnet die Chlorkohlensäureester häufig als Chlorameisensäureester, weil man sie auch als Ester des Chlorsubstitionsproducts der Ameisensäure auffassen kann:

$$COCl_2 + C_2H_5OH = Cl.COOC_2H_5 + HCl.$$

Man gewinnt sie am besten durch Eintragen des Alkohols in flüssiges, stark gekühltes Phosgen (B. **18**, 1177), Es sind flüchtige, heftig riechende Flüssigkeiten, die durch Wasser zersetzt werden. Mit wasserfreiem Alkohol erhitzt, bilden sie die neutralen Kohlensäureester, mit Ammoniak: Urethane S. 461), mit Hydrazin: Hydrazicarbonsäureester (S. 473), mit Stickstoffammonium: Stickstoffkohlensäureester (s. u.). Da in ihnen die Gruppe COCl enthalten ist, wie im Acetylchlorid CH_3COCl, so wirken sie ähnlich wie Fettsäurechloride.

Methylester $ClCO_2.CH_3$, Kp. 71,4°. **Aethylester**, Kp. 93°, D_{15} 1,14. **Propylester**, Kp. 115°. **Isobutylester**, Kp. 129°. **Isoamylester**, Kp. 154° (B. **18**, 2417; **25**, 1449). **Allylester**, Kp. 180° (A. **302**, 262).

Perchlorkohlensäureaethylester $Cl.COOC_2Cl_5$, F. 26°, Kp. 209°, $Kp._{10}$ 83°, D. 1,737, ist isomer mit Perchloressigsäuremethylester (S. 316; A. **278**, 56).

Chlorocarbonat des **Glycolsäureesters** $ClCO.OCH_2CO_2C_2H_5$, Kp. 182°, des **Milchsäureesters** $CH_3CH(OCOCl).CO_2C_2H_5$, $Kp._{19}$ 91°, (A. **302**, 262).

2. **Carbonylchlorid, Phosgengas, Kohlenoxychlorid** $COCl_2$, Kp. +8°, ist von Davy 1812 zuerst erhalten worden durch Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlicht, daher der Name Phosgen von φῶς Licht und γεννάω erzeugen, abgeleitet.

Ferner entsteht es beim Durchleiten von Kohlenoxyd durch Antimonpentachlorid. Bemerkenswerth ist das Entstehen des Phosgens bei der Einwirkung von Luft im Tageslicht auf Chloroform. Man kann das Chloroform auch mit CrO_3 zu Phosgen oxydiren:

$$2CHCl_3 + CrO_3 + 2O = 2COCl_2 + CrO_2Cl_2 + H_2O.$$

Bequemer stellt man Phosgen aus Tetrachlorkohlenstoff (100 ccm) und 80 pctigem „Oleum" einer SO_3haltigen Schwefelsäure (120 ccm) dar (B. **26**, 1990), wobei das SO_3 in Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ übergeht.

Technisch bereitet man das Phosgen nach Paternò, indem man die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor durch Kohle vermittelt.

Es ist ein farbloses Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer Flüssigkeit verdichtet. Umwandlungen: 1. Mit Wasser zersetzt es sich in CO_2 und 2HCl. 2. Mit Alkoholen liefert es Chlorkohlensäureester und Kohlensäureester. 3. Mit Salmiak sog. Harnstoffchlorid. 4. Mit Ammoniak Harnstoff. Das Phosgen ist in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt, so wird es in der Farbstofftechnik zur Darstellung von Di- und Triphenylmethanfarbstoffen verwendet (s. Tetramethyldiamidobenzophenon Bd. II).

Kohlenoxychloridbromid COClBr, Kp. 35—37°, und **Kohlenoxybromid** $COBr_2$, Kp. 63—66°, entstehen durch Einwirkung von $COCl_2$ auf PBr_3 bei 150° (B. **28**, R. 148).

Den Chlorkohlensäureestern und dem Phosgen entsprechen die Stickstoffkohlensäureester und Stickstoffkohlenoxyd.

Stickstoffkohlensäuremethylester, *Azidkohlensäureester* $N_3.CO_2C_2H_5$, Kp. 102°, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit, die durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Stickstoffammonium entsteht (J. pr. Ch. [2] **52**, 461).

Stickstoffkohlenoxyd, *Carbazid* $CO(N_3)_2$, spiessige explosive Krystalle, ungemein flüchtig, riecht durchdringend und betäubend, zugleich an Stickstoff-

wasserstoffsäure und Kohlenoxychlorid erinnernd. Es entsteht durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Carbohydrazidchlorhydrat:

$$CO(NH.NH_2.HCl)_2 + 2NO_2Na = CO(N_3)_2 + 2NaCl + 4H_2O.$$

Seine wässerige Lösung zersetzt sich in CO_2 und Stickstoffwasserstoffsäure (B. **27**, 2684; J. pr. Ch. [2] **52**, 282).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der gewöhnlichen Kohlensäure.

Denkt man sich in der Formel $CO(OH)_2$ den Sauerstoff durch Schwefel ersetzt, so erhält man:

1. $CO\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$ Thiokohlensäure (Kohlenmonothiolsäure) 2. $CS\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ Sulfkohlensäure (Thionkohlensäure)

3. $CO\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ Dithiokohlensäure (Kohlendithiolsäure) 4. $CS\begin{matrix}SH\\OH\end{matrix}$ Sulfthiokohlensäure (Thionkohlenthiolsäure)

5. $CS\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ Trithiokohlensäure.

In den Namen ist der doppelt gebundene Schwefel mit Sulf oder Thion, der einfach gebundene mit Thio oder Thiol bezeichnet.

Die freien Säuren sind nicht bekannt oder sehr unbeständig; wohl aber kennt man zahlreiche Abkömmlinge, Salze, Ester, Amide. Der Thiokohlensäure, der Sulfkohlensäure und der Dithiokohlensäure entspricht als Anhydrid oder Sulfanhydrid: das Kohlenoxysulfid COS.

Zu der Sulfthiokohlensäure und der Trithiokohlensäure steht der Schwefelkohlenstoff CS_2 in ähnlichem Verhältniss wie das Kohlendioxyd zu der gewöhnlichen Kohlensäure.

Dem Phosgen entspricht das Thiophosgen $CSCl_2$.

Die beiden Anhydride: COS und CS_2 werden zuerst abgehandelt, alsdann die Salze und Ester der oben aufgeführten 5 Säuren, an die sich das Thiophosgen und die geschwefelten Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester schliessen.

Kohlenoxysulfid COS (1867 C. v. Than A. Spl. **5**, 245) findet sich in Mineralquellen (z. B. in den Schwefelwässern von Harkány und Parád in Ungarn) und entsteht durch folgende Reactionen: 1. Beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre.

2. Durch Erhitzen von CS_2 mit SO_3. 3. Durch Einwirkung von $COCl_2$ auf CdS bei 260—280° (B. **24**, 2971). 4. Durch Einwirkung von Fettsäuren (S. 304) oder 5. von Schwefelsäure, die mit dem gleich grossen Volum Wasser verdünnt ist, auf Rhodankalium (B. **20**, R. 550):

$$CNSH + H_2O = COS + NH_3.$$

Um es zu reinigen, leitet man es in alkoholische Kalilösung und zerlegt 6. das

ausgeschiedene Kaliumsalz der Aethylthiokohlensäure $C_2H_5.OCOSK$ mit verdünnter Salzsäure.

Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses Gas von schwachem eigenthümlichem Geruch, das sich leicht entzündet und mit Luft explosive Gemenge bildet. Es löst sich im gleichen Volum Wasser; durch Alkalien wird es zersetzt nach der Gleichung:

$$COS + 4KOH = CO_3K_2 + K_2S + 2H_2O.$$

Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid CS_2, Kp. 47°, wurde 1796 von Lampadius zuerst erhalten, als er Schwefelkies mit Kohle destillirte. Er wird jetzt dargestellt durch Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohlen und ist eine der wenigen Kohlenstoffverbindungen, die durch unmittelbare Vereinigung von Kohlenstoff mit anderen Elementen entstehen.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, D_0 1,297. Um den käuflichen Schwefelkohlenstoff zu reinigen, destillirt man ihn über Quecksilber oder Quecksilberchlorid; er besitzt alsdann nur einen sehr schwachen Geruch. In Wasser nahezu unlöslich, mischt er sich mit Alkohol und Aether. Er dient als vorzügliches Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, fette Oele und Harze und wird zum Vulkanisiren des Kautschuks verwendet. Mit Wasser bildet er in der Kälte ein Hydrat $2CS_2 + H_2O$, das bei −3° wieder zerfällt.

Zum Nachweis geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff führt man ihn mittels alkoholischer Kalilösung in *xanthogensaures Kalium* und dann in das Kupfersalz über (S. 458). Noch empfindlicher ist die Bildung der hellrothen Verbindung von CS_2 mit Triaethylphosphin $(C_2H_5)_3P$ (S. 199; B. **18**, 1732). Vgl. auch die Senfölreaction (S. 189).

Mit H_2S zusammen über glühendes Kupfer geleitet, geht CS_2 in Methan (S. 87) über. Gegen trockene Halogene ist der Schwefelkohlenstoff ziemlich beständig, so dass man ihn bei der Addition von Halogenen an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen häufig als Lösungsmittel verwendet. Dagegen wird er von feuchtem Chlor in *Thiophosgen*, bei Gegenwart von Jod in *Perchlormethylmercaptan* (S. 460), $Cl_3C.SCl$ und S_2Cl_2, schliesslich in CCl_4 (S. 453) umgewandelt. Mit Alkoholaten liefert er *xanthogensaure Salze* (s. o.).

Thiokohlensäuren. Die Salze und Ester dieser in freiem Zustand sämmtlich sehr unbeständigen Säuren entstehen 1. durch Vereinigung der Anhydride CO_2, COS, CS_2 mit a) Alkali- oder Erdalkalisulfiden, b) mit Alkalimercaptiden, c) der beiden letzteren mit Alkoholaten. 2. Durch Umsetzung der so gewonnenen Salze mit Halogenalkylen und Alkylendihalogeniden. 3. Durch Einwirkung von Alkoholen und Alkoholaten, Mercaptanen und Alkalimercaptiden auf die Chloride: $COCl_2$, $Cl.CO_2C_2H_5$ (S. 454), $CSCl_2$ und $Cl.CS_2C_2H_5$ (S. 460).

Monothiokohlensäuren:

1. **Aethylthiokohlensäure,** *Aethylkohlenmonothiolsäure* $HS.COOC_2H_5$. Ihr Kaliumsalz $KS.COOC_2H_5$ entsteht 1. aus den Aethylxanthogensäureestern mittelst alkoholischen Kalis (S. 459), 2. aus CO_2 mit Kaliummercaptid. Es bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen. Mit Aethyljodid liefert es Aethylthiokohlensäure-aethylester $C_2H_5S.COOC_2H_5$, Kp. 156°, der auch aus $ClCO.O.C_2H_5$ und C_2H_5SNa oder $(C_2H_5S)_2Zn$ gebildet wird. Durch Alkalien zerfällt er in Carbonat, Alkohol und Mercaptan (B. **19**, 1227).

2. **Sulfkohlensäure,** *Thionkohlensäure* HO.CSOH. Ihr Aethylester $CS(O.C_2H_5)_2$, Kp. 161°, entsteht aus $CSCl_2$ und Natriumalkoholat; ferner durch Destillation von $S_2(CS.O.C_2H_5)_2$. Eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die mit alkoholischem Ammoniak in Alkohol und Rhodanammonium $CN.S.NH_4$ zerfällt.

Dithiokohlensäuren.

3. **Dithiokohlensäure,** *Kohlendithiolsäure* $CO(SH)_2$. Die freie Säure ist nicht bekannt. **Dithiokohlensäuremethylester** $CO(SCH_3)_2$, Kp. 169° und **Dithiokohlensäureaethylester,** Kp. 196°, entstehen; 1. bei der Einwirkung von Carbonylchlorid $COCl_2$ auf Mercaptide:

$$COCl_2 + 2C_2H_5.SK = CO(S.C_2H_5)_2 + 2KCl;$$

ferner 2. aus den Thiocyansäureestern (den Rhodanalkylen, S. 494) beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure:

$$2CN.S.CH_3 + 3H_2O = CO(S.CH_3)_2 + CO_2 + 2NH_3.$$

Sie bilden knoblauchartig riechende Flüssigkeiten. Durch alkoholisches Ammoniak werden sie ähnlich den Kohlensäureestern gespalten unter Bildung von Harnstoff und Mercaptanen:

$$CO(S.C_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2C_2H_5SH.$$

Dithiokohlensäureaethylenester $CO\langle^{S-CH_2}_{S-CH_2}$, F. 31°, aus Trithiokohlensäureaethylenester (s. u.).

4. **Sulfthiokohlensäure,** *Thionkohlenthiolsäure* HOCSSH; die freie Säure existirt ebenfalls nicht; von ihr leiten sich die von Zeise 1824 entdeckten Salze der **Xanthogensäuren,** R.O.CS.SMe ab, die durch Umsetzung von CS_2 mit einer alkoholischen Alkalilauge entstehen, z. B. das in seidenglänzenden gelben Nadeln krystallisirende Aethylxanthogensaure Kalium:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5.OH = C_2H_5OCSSK + H_2O.$$

Aus den Lösungen der Alkalisalze werden durch Kupferoxydsalze gelbe Kupfersalze der Xanthogensäuren gefällt; dieser Eigenschaft verdankt die Säure ihren Namen, der von ξανθός gelb abgeleitet ist. Durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Salze entstehen Ester der Xanthogensäuren, in Wasser unlösliche, knoblauchähnlich riechende Flüssigkeiten. Durch Ammoniak werden letztere in Mercaptane und Sulfcarbaminsäureester (S. 475) gespalten:

$$C_2H_5OCSSC_2H_5 + NH_3 = C_2H_5OCSNH_2 + C_2H_5SH.$$

Durch Alkoholate werden unter Abspaltung von Mercaptan und Alkohol Salze der Alkylthiokohlensäure (S. 458) gebildet (B. **18**, 530):

$$CS\begin{cases}O.C_2H_5\\S.C_2H_5\end{cases} + CH_3.OK + H_2O = \begin{cases}C_2H_5.OH\\C_2H_5.SH\end{cases} + CO\begin{cases}O.CH_3\\SK\end{cases}$$

Aethylxanthogensäure $C_2H_5.O.CS.SH$ wird aus ihren Salzen durch verdünnte Schwefelsäure als eine schwere, in Wasser unlösliche Flüssigkeit abgeschieden, welche sich schon gegen 25° in Alkohol und CS_2 zersetzt.

Sulfcarboxaethyl-disulfid $(S.CS(OC_2H_5)_2$, F. 28°, entsteht aus dem Kaliumsalz mit alkoh. Jodlösung wie aus Thiacetsäure das Acetyldisulfid (S. 302).

Aethylxanthogensäureaethylester $C_2H_5OCSSC_2H_5$, Kp. 200°, farbloses Oel. **Methylxanthogensäureaethylester** $CH_3.O.CS.S.C_2H_5$ u. **Aethylxanthogensäuremethylester** $C_2H_5.O.CS.S.CH_3$ kochen beide bei 184°; sie unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Ammoniak und Natriumalkoholat (s. o.).

5. **Trithiokohlensäure** $CS(SH)_2$ wird aus ihren Alkalisalzen, den Einwirkungsproducten von Schwefelkohlenstoff auf Alkalisulfide, durch Salzsäure als rothbraune, ölige Flüssigkeit gefällt, die in Wasser unlöslich und sehr unbeständig ist. Aus den Alkalisalzen entstehen mit den entsprechenden Halogenverbindungen folgende Ester:

Trithiokohlensäuremethylester $CS(SCH_3)_2$, Kp. 204—205°.

Trithiokohlensäureaethylester $CS(SC_2H_5)_2$, kocht bei 240° unt. Zers.

Trithiokohlensäureaethylenester $CS\begin{cases}S-CH_2\\S-CH_2\end{cases}$, F. 39,5°, geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in *Dithiokohlensäureaethylenester* (s. o.) über (A. **126**, 269).

Chloride der geschwefelten Kohlensäuren: Thiophosgen, *Thiocarbonylchlorid* $CSCl_2$, Kp. 73°, D_{15} 1,508, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und beim Erhitzen von CS_2 mit PCl_5 im zugeschmolzenen Rohr auf 200°: $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PCl_3S$. Am leichtesten gewinnt man es aus *Perchlormethylmercaptan* $CSCl_4$ (S. 460) durch Reduction mit Zinnchlorür oder Zinn und Salzsäure (B. **20**, 2380; B. **21**, 102):

$$CSCl_4 + SnCl_2 = CSCl_2 + SnCl_4,$$

nach welchem Verfahren es technisch dargestellt wird.

Es bildet eine stechend riechende, rothe Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist. Beim Stehen im Sonnenlicht verwandelt es sich in die polymere krystallinische Verbindung $C_2S_2Cl_4 = Cl.CS.S.CCl_3$, *Perchlorsulfthiokohlensäuremethylester* (S. 460), die bei 116° schmilzt und bei 180° wieder in Thiophosgen übergeht (B. **26**, R. 600). Durch Kochen mit Wasser zerfällt Thiophosgen in CO_2, H_2S und 2HCl. Durch Einwirkung von Ammoniak entsteht Rhodanammonium (S. 493).

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf secundäre Amine (1 Mol.) entstehen zunächst Dialkyl-sulfcarbaminchloride:

$$CSCl_2 + NH(C_2H_5)C_6H_5 = Cl.CSN\begin{cases}C_2H_5\\C_6H_5\end{cases} + HCl,$$

welche mit einem zweiten Molecül des Amins *tetraalkylirte Sulfoharnstoffe* bilden (B. **21**, 102).

Durch Umsetzung von Phosgen und Thiophosgen mit Alkoholen beziehungsweise Mercaptanen entstehen geschwefelte Abkömmlinge der Chlorkohlensäureester (S. 454).

Chlorkohlenthiolsäureaethylester . . $Cl.COSC_2H_5$.
Chlorthionkohlensäureaethylester . . $Cl.CSOC_2H_5$.
Chlorperthiokohlensäureaethylester . $Cl.CSSC_2H_5$.
Perchlorsulfthiokohlensäuremethylester $Cl.CSSCCl_3$ (s. unter Thiophosgen).

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Orthokohlensäure.

Perchlormethylmercaptan CCl_3SCl, Kp. 147°, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf CS_2 und bildet eine hellgelbe Flüssigkeit, die durch $SnCl_2$ zu Thiophosgen (s. o.) reducirt wird. Durch Salpetersäure geht sie in

Trichlormethylsulfosäurechlorid CCl_3SO_2Cl, F. 135°, Kp. 170° über, das auch aus CS_2 bei der Einwirkung von feuchtem Chlor entsteht. In Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen campherartigen, durchdringenden Geruch. Mit Wasser geht das Chlorid in die

Trichlormethylsulfosäure $CCl_3.SO_3H + H_2O$, zerfliessliche Krystalle über, die durch Reduction: $CHCl_2.SO_3H$ Dichlormethylsulfosäure, $CH_2Cl.SO_3H$ Monochlormethylsulfosäure und CH_3SO_3H (S. 172) liefert.

Diaethylsulfondibrommethan $CBr_2(SO_2C_2H_5)_2$, F. 131°, und **Diaethylsulfondijodmethan** $CJ_2(SO_2C_2H_5)_2$, F. 176°, entstehen aus Diaethylsulfonmethan durch Einwirkung von Bromwasser und von Jod in Jodkalium oder Jod auf Diaethylsulfonmethankalium (B. **30**, 487).

Dijodmethandisulfosaures Kalium $CJ_2(SO_3K)_2$ und **Jodmethandisulfosaures Kalium** $CHJ(SO_3K)_2$ entstehen durch Zersetzung des diazomethandisulfosauren Kaliums (S. 473) mit Jod und mit Jodwasserstoff. Durch Reduction mit Natriumamalgam geben beide Verbindungen Methylendisulfosäure (S. 233).

Methanoltrisulfosaures Kalium $HO.C(SO_3K)_3.H_2O$ wird durch Kochen des Additionsproductes von Monokaliumsulfit an diazomethandisulfonsaures Kalium (S. 473), also des sulfhydrazimethylentrisulfonsauren Kaliums mit Säuren erhalten (B. **28**, 2378).

Amidderivate der Kohlensäure.

Die Kohlensäure bildet ganz ähnliche Amidderivate wie eine zweibasische Dicarbonsäure, z. B. die Oxalsäure (S. 508):

$CO\langle^{NH_2}_{OH}$	$CO\langle^{NH_2}_{OC_2H_5}$	$CO\langle^{NH_2}_{Cl}$	$CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$
Carbaminsäure	Urethan, Carbaminsäureester	Harnstoffchlorid, Carbaminsäurechlorid	Harnstoff, Carbamid
$CONH_2$	$CONH_2$		$CONH_2$
$COOH$	$COOC_2H_5$		$CONH_2$
Oxaminsäure	Oxamethan, Oxaminsäureester		Oxamid.

Carbaminsäure, *Amidoameisensäure* $H_2N.COOH$ ist in freiem Zustand nicht darstellbar. Ihr Ammoniumsalz $H_2N.COONH_4$ entsteht durch unmittelbare Vereinigung von CO_2 mit $2NH_3$ und ist daher im käuflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Es bildet eine weisse Masse, die bei 60° in $2NH_3$ und CO_2 zerfällt, welche beim Abkühlen sich wieder vereinigen. Durch Aufnahme von

Wasser geht es in kohlensaures Ammonium über. Erhitzt man carbaminsaures Ammonium im zugeschmolzenen Rohr auf 130 bis 140°, so entsteht durch Abspaltung von Wasser Harnstoff $CO(NH_2)_2$. Ueber weitere Salze der Carbaminsäure s. J. pr. Ch. [2] **16**, 180.

Die **Ester der Carbaminsäure, Urethane** genannt, entstehen 1. bei der Einwirkung von Ammoniak bei gew. Temperatur auf *Kohlensäureester:*

$$CO<^{O.C_2H_5}_{O.C_2H_5} + NH_3 = CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5} + C_2H_5.OH,$$

und 2. auf die Ester der *Chlorkohlensäure* (S. 454) und der *Cyankohlensäure* (S. 510).

$$CO<^{Cl}_{O.C_2H_5} + 2NH_3 = CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5} + NH_4Cl,$$

$$CO<^{CN}_{O.C_2H_5} + 2NH_3 = CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5} + CN.NH_4.$$

Ferner 3. beim Einleiten von *Cyanchlorid* in Alkohole:

$$CNCl + 2C_2H_5.OH = CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5} + C_2H_5Cl,$$

und 4. durch directe Vereinigung von *Cyansäure* mit Alkoholen:

$$CO.NH + C_2H_5.OH = CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5}.$$

Bei überschüssiger Cyansäure bilden sich hierbei zugleich Allophansäureester (S. 470). 5. Aus Harnstoffchlorid und Alkoholen.

Die Urethane sind krystallinische, flüchtige Körper, die sich in Alkohol, Aether und Wasser lösen. Auf ihre aetherische Lösung wirkt Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein; aus Urethan entsteht wahrscheinlich Natriumurethan $NHNa.COOC_2H_5$ (B. **23**, 2785). Durch Alkalien werden sie in Kohlensäure, Ammoniak und Alkohole zerlegt. Beim Erhitzen mit Ammoniak bilden sie Harnstoff:

$$CO<^{NH_2}_{O.C_2H_5} + NH_3 = CO<^{NH_2}_{NH_2} + C_2H_5OH.$$

Umgekehrt entstehen beim Erhitzen von Harnstoff, oder von salpetersaurem Harnstoff mit Alkoholen wieder Urethane (C. 1900 II, 997).

Urethan, *Carbaminsäureaethylester* $NH_2CO_2C_2H_5$, F. 50°, Kp. 184°, bildet grosse Tafeln. **Methylester**, F. 52°, Kp. 177°, **Propylester,** F. 53°, Kp. 195°. **Allylester** $NH_2COOC_3H_5$, F. 21°, Kp. 204°. **Acetylurethan** $CH_3CONH.CO_2C_2H_5$, F. 78°, Kp.$_{72}$ 130°, aus Urethan mit Acetylchlorid. In ihm lässt sich H durch Na ersetzen. Aus der Natriumverbindung entstehen mit Jodalkylen: **Alkylacetylurethane** (B. **25**, R. 640). Durch Erhitzen mit Harnstoff auf 150° geht es in Acetguanamid oder Methyldioxytriazin, mit Hydrazinen in Triazolone (Bd. II) über (A. **288**, 318). — Das Urethan ist ein *Hypnotikum* und wird in dieser Eigenschaft noch übertroffen von den Carbaminsäureestern höherer Alkohole: **Methylpropylcarbinolurethan,** *Hedonal* $NH_2COO.CH(CH_3)(C_3H_7)$, F. 76°, Kp. 215° (C. 1900 I, 1208; II, 997; 1901 I, 1302).

Alkylcarbaminsäureester entstehen, wenn man bei den Urethanbildungsweisen 1. und 2. Ammoniak durch primäre und secundäre Amine ersetzt. 3. Beim Erhitzen von *Isocyansäureestern* (S. 488) mit Alkoholen auf 100°:

$$CO:N.C_2H_5 + C_2H_5OH = C_2H_5NH.COOC_2H_5.$$

4. Aus *Alkylharnstoffchloriden* (S. 463) und Alkoholen.

5. Aus Säureaziden durch Behandlung mit Alkoholen (vgl. S. 185).

Methylcarbaminsäure-aethylester $CH_3NH.COOC_2H_5$, Kp. 170° (B. **28**, 855).

Aethylcarbaminsäure-aethylester $C_2H_5NH.COOC_2H_5$, Kp. 175°.

Aethylenurethan $C_2H_5OCO.NHCH_2CH_2NHCOOC_2H_5$, F. 113°, aus Aethylendiamin und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **24**, 2268). **Oxaethylcarbaminsäureanhydrid** $O.CH_2.CH_2.NH.CO$, F. 90°, aus Bromaethylaminbromhydrat mit Silbercarbonat (B. **30**, 2494).

Amidocarbonylglycolsäureester $NH_2CO.OCH_2.CO_2C_2H_5$, F. 61°, und **Amidocarbonylmilchsäureester**, F. 65°, sind aus den entsprechenden Chlorverbindungen (S. 455) erhalten worden.

Aethylidendiurethan $CH_3.CH(HN.CO.O.C_2H_5)_2$, aus Urethan und Acetaldehyd. Glänzende Nadeln, die bei 126° schmelzen (B. **24**, 2268).

Choralurethan $CCl_3.CH(OH).NH.CO_2C_2H_5$, aus Urethan und Chloral, schmilzt bei 103° und geht mit Säureanhydriden in **Trichloraethylidenurethan** $CCl_3CH{:}NCOOC_2H_5$, F. 143°, über (B. **27**, 1248).

Urethanessigsäure $CO_2H.CH_2NHCO_2C_2H_5$, F. 68°, durch Eindampfen mit Salzsäure aus **Urethanessigester** $C_2H_5OCO.CH_2.NH.CO_2C_2H_5$, F. 24.5° bis 27°, Kp.$_{22}$ 45°; s. Nitraminessigsäure S. 420 (B. **29**, 1681).

Nitrosocarbaminsäuremethylester $NO.NH.CO_2CH_3$, F. 61° (A. **302**, 251). **Nitrosourethan** $NO.NH.CO_2C_2H_5$ schmilzt bei 51° unter Zersetzung. Es entsteht durch Reduction von Nitrourethanammonium mit Eisessig und Zinkstaub (A. **288**, 304). Die Salze dieses Esters sind wahrscheinlich von der Formel $HO.N{:}N.CO_2R$ abzuleiten (B. **32**, 3148; **35**, 1148). **Nitrosomethylurethan** $CO_2C_2H_5N{<}^{CH_3}_{NO}$ aus Methylurethan mit salpetriger Säure, ist eine Flüssigkeit, welche durch Zersetzen mit Kali, unter Zwischenbildung von $CH_3N{:}NOK$, Diazomethan (S. 236) liefert.

Nitrocarbaminsäure $NO_2.NH.CO_2H$ zerfällt, beim Eintragen ihres Kaliumsalzes in Eis und Schwefelsäure, unter Bildung von Nitramid $NO_2.NH_2$, F. 72—85°, und CO_2. Das Nitramid wird durch Ausaethern gewonnen. **Nitrocarbaminsaures Kalium** $NO_2.NH.CO_2K$, feine weisse Nadeln, bildet sich beim Behandeln von Nitrourethankalium mit methylalkoholischem Kali.

Nitrocarbaminsäuremethylester $NO_2.NH.CO_2CH_3$, F. 88° (A. **302**, 249). **Nitrourethan** $NO_2.NH.CO_2C_2H_5$, F. 64°, entsteht durch Einwirkung von Aethylnitrat auf eine kalt gehaltene Lösung von Urethan in concentrirter Schwefelsäure. Es ist in Wasser leicht, in Aether und Alkohol sehr leicht löslich, sehr schwer löslich in Ligroïn. Es reagirt stark sauer, seine Salze reagiren neutral. **Nitrourethanammonium** $NO_2.N(NH_4).CO_2.C_2H_5$. **Nitrourethankalium** $NO_2.NK.CO_2C_2H_5$ (J. Thiele und A. Lachmann, A. **288**, 267).

Methylnitrourethan $NO_2.N(CH_3).CO_2C_2H_5$, ein farbloses wohlriechendes Oel, entsteht aus Nitrourethansilber mit Jodmethyl und aus Methylurethan. Zerfällt mit NH_3 in Methylnitramin (S. 194).

Harnstoffchloride, Carbaminsäurechloride entstehen durch Einwirkung von Phosgen auf Salmiak bei 400°, auf die Chlorhydrate primärer Amine bei 260—270° und die Benzollösung secundärer Amine (B. **20**, 858; **21**, R. 293). Sie sind stechend riechende Verbindungen:

$$COCl_2 + NH_3.HCl = Cl.CO.NH_2 + 2HCl.$$

Harnstoffchlorid, *Carbaminsäurechlorid*, *Chlorkohlensäureamid* $Cl.CO.NH_2$, F. 50°, kocht bei 61—62° unter Spaltung in HCl und *Isocyansäure* CONH, die sich theilweise zu *Cyamelid* polymerisirt. Dieselbe Veränderung erleidet es beim Stehen.

Carbaminsäureazid $N_3.CO.NH_2$, F. 97°, entsteht aus Semicarbazid (S. 472) und salpetriger Säure. Es zersetzt sich mit Wasser in CO_2, NH_3 und N_3H (J. pr. Ch. [2] **52**, 467).

Monoalkylharnstoffchloride: Methylharnstoffchlorid $ClCONHCH_3$, F. 90°, Kp. 93—94°. **Aethylharnstoffchlorid** $Cl.CONHC_2H_5$, Kp. 92°. Diese Verbindungen kochen scheinbar unzersetzt, in der That erleiden sie eine Spaltung in HCl und Isocyansäureester, die sich beim Abkühlen wieder miteinander verbinden:

$$CONCH_3 + HCl = Cl.CONHCH_3.$$

Dialkylharnstoffchloride: Dimethylharnstoffchlorid $Cl.CON(CH_3)_2$, Kp. 167°, s. Tetramethyloxamid. **Diaethylharnstoffchlorid** $Cl.CON(C_2H_5)_2$, Kp. 190—195°, entsteht auch aus Diaethyloxaminsäure mit PCl_5.

Verhalten. 1. Mit Wasser werden die Harnstoffchloride in CO_2 und Ammoniumchloride zerlegt. 2. Mit Alkoholen bilden sie *Urethane* (S. 461). 3. Mit Aminen gehen sie in *alkylirte Harnstoffe* über.

$$CO\langle^{Cl}_{NH_2} + C_2H_5NH_2 = CO\langle^{NHC_2H_5}_{NH_2} + HCl.$$

Kernsynthetische Reactionen: 4. Mit Benzol und Phenolaethern reagiren sie bei Gegenwart von $AlCl_3$ unter Bildung von Säureamiden:

$$ClCONH_2 + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} C_6H_5CONH_2 + HCl.$$

Carbamid, Harnstoff, $CO\langle^{NH_2}_{NH_2}$, F. 132—133°. Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle im Harn entdeckt und 1828 durch Wöhler (Pogg. A. (1825) **3**, 177; (1828) **12**, 253) aus isocyansaurem Ammonium zuerst synthetisch dargestellt, eine folgenreiche, berühmte Entdeckung, welche bewies, dass organische Verbindungen wie die anorganischen künstlich aus den Elementen aufgebaut werden können (S. 1). Der Harnstoff findet sich im Harn der Säugethiere, und wird aus dem durch Eindampfen concentrirten Harn mit Salpetersäure als Nitrat abgeschieden. In kleinen Mengen ist er auch im Harn der Vögel und Reptilien enthalten. Ein erwachsener Mensch sondert im Durchschnitt täglich 30 g Harnstoff aus, dessen Bildung auf der Zersetzung von Eiweissstoffen beruht. Ueber Oxydation von Eiweissstoffen durch Permanganat oder Ammoniumpersulfat zu Harnstoff s. B. **35**, 294; C. 1901 II, 197.

Künstlich entsteht der Harnstoff 1. durch eine intramoleculare Atomverschiebung, beim Eindampfen einer Lösung von isocyansaurem Ammonium:

$$CO.NNH_4 \longrightarrow CO(NH_2)_2.$$

Man verdampft ein Gemenge der wässerigen Lösungen von cyansaurem Kalium (S. 487) und Ammoniumsulfat (in aequivalenten Mengen); aus der con-

centrirten Lösung krystallisirt beim Erkalten Kaliumsulfat. Dasselbe wird abfiltrirt, die Lösung verdampft und dem Rückstand der Harnstoff durch heissen Alkohol entzogen. Uebrigens ist der Vorgang auch umkehrbar. Erhitzt man $^1/_{10}$ n Harnstofflösung längere Zeit auf 100°, so werden 4—5pct. Harnstoff in Ammoniumcyanat umgewandelt (B. **29**, R. 829).

2. Erhitzt man eine Lösung von Kohlenoxyd in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung, so bildet sich Harnstoff unter Abscheidung von Kupfer (C. 1899 I, 422):

$$CO + 2NH_3 + Cu_2Cl_2 = CO(NH_2)_2 + 2HCl + 2Cu.$$

Ferner entsteht er nach den allgemeinen Bildungsweisen für Säureamide: 3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf a) Carbaminsäureester oder Urethane, b) Kohlensäurealkylester, c) geschmolzenen Kohlensäurephenylester (B. **17**, 1286) und d) auf Chlorkohlensäureester. Die unter b, c und d genannten Verbindungen gehen zunächst in Carbaminsäureester über:

$$NH_2COOC_2H_5 + NH_3 = NH_2CONH_2 + C_2H_5OH$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = NH_2CONH_2 + 2C_2H_5OH$$
$$CO(OC_6H_5)_2 + 2NH_3 = NH_2CONH_2 + 2C_6H_5OH \text{ (Darstellungsmeth.)}$$
$$ClCOOC_2H_5 + 3NH_3 = NH_2CONH_2 + C_2H_5OH + NH_4Cl.$$

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen und Harnstoffchlorid:

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$
$$ClCONH_2 + 3NH_3 = CO(NH_2)_2 + NH_4Cl.$$

5. Durch Erhitzen von carbaminsaurem oder thiocarbaminsaurem Ammonium auf 130—140°.

Durch die beiden folgenden Bildungsweisen ist der Harnstoff genetisch mit dem Thioharnstoff, Cyanamid und Guanidin verknüpft:

6. Thioharnstoff wird durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Harnstoff verwandelt.

7. Bei Einwirkung geringer Mengen Säuren geht *Cyanamid* in Harnstoff über:

$$CNNH_2 + H_2O = CO(NH_2)_2.$$

8. Aus *Guanidin* entsteht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser Harnstoff. (Darstellungsmeth. C. 1900 I, 505):

$$NH{:}C(NH_2)_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3.$$

Der Harnstoff krystallisirt in langen rhombischen Prismen oder Nadeln und besitzt einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack. Man kann ihn leicht durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol völlig rein erhalten (B. **26**, 2443). Er löst sich in 1 Th. kalten Wassers und in 5 Th. Alkohol; in Aether ist er fast unlöslich. Schmilzt bei 132° und zersetzt sich 1. beim Erhitzen

auf höhere Temperaturen in Ammoniak, *Ammelid* (S. 499), *Biuret* (S. 471) und *Cyanursäure* (S. 489). 2. Beim Erhitzen mit Wasser über 100°, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zersetzt sich der Harnstoff in CO_2 und Ammoniak.

Beim Faulen des Urins tritt dieselbe Zersetzung ein. 3. Durch salpetrige Säure wird Harnstoff ähnlich allen anderen Amiden zerlegt:

$$CO(NH_2)_2 + N_2O_3 = CO_2 + 2N_2 + 2H_2O.$$

4. Ebenso zerfällt er mit unterbromigsaurem Alkali in Stickstoff, Kohlensäure und Wasser:

$$CO(NH_2)_2 + 3BrONa = CO_2 + N_2 + 2H_2O + 3NaBr.$$

Salze: Aehnlich dem Glycocoll bildet der Harnstoff mit Säuren, Basen und Salzen krystallinische Verbindungen. Obgleich er zwei Amidogruppen enthält, vermag er sich doch nur mit 1 Aeq. der Säuren zu vereinigen, eine Amidgruppe hat durch das Säureradical die basischen Eigenschaften eingebüsst.

Harnstoffnitrat $CO(NH_2)_2NO_3H$, in Salpetersäure schwer lösliche, blätterige Krystalle. **Harnstoffoxalat** $[CO(NH_2)_2]_2(CO_2H)_2$, in Wasser lösliche, dünne Blättchen.

Ferner bildet der Harnstoff mit einer Reihe von Salzen Doppelverbindungen, von denen hier das **Harnstoff-Chlornatrium** $CO(NH_2)_2 + NaCl + H_2O$ angeführt werden mag.

„Die Grösse der Umsetzung der Eiweissstoffe im Thierkörper ist eine der fundamentalsten Fragen der Physiologie." Von den stickstoffhaltigen Umwandlungsproducten der Eiweissstoffe ist der Harnstoff bei den Säugethieren und Batrachiern (vgl. Harnsäure) das die anderen bei weitem überwiegende Hauptproduct. Seine zuverlässige Bestimmung ist daher von grosser Bedeutung.

Zur Bestimmung des Stickstoffs in den Stoffwechselproducten ist die Kjeldahl-Wilfarth'sche Methode (S. 9) die geeignetste. Zur Bestimmung des Harnstoffs kann die Methode von Liebig dienen, bei welcher sich durch Titration mit Mercurinitrat in neutraler Lösung ein Niederschlag abscheidet, ein Gemenge von Doppelverbindungen aus Carbamid und Mercurinitrat, unter Freiwerden von Salpetersäure. Ferner die Methode von Knop-Hüfner, welche auf der Zersetzung des Harnstoffs durch unterbromigsaures Natron beruht (s. o.). Sämmtliche Methoden wurden kritisch durchgearbeitet von Pflüger, theils im Verein mit seinen Schülern (vgl. Arch. f. d. ges. Phys. **21**, 248; **85**, 199; **86**, **101** u. a. Abh.).

Alkylirte Harnstoffe. Die alkylirten Harnstoffe entstehen nach ähnlichen Reactionen wie der Harnstoff, 1. wenn man primäre oder secundäre Amine auf *Isocyansäure* (in Form von isocyansaurem Kalium angewendet) oder auf *Isocyansäureester* einwirken lässt:

$$CO{=}NH + NH_2.C_2H_5 = NH_2CONHC_2H_5 \text{ (Aethylharnstoff).}$$

$$CO{=}NC_2H_5 + NH(C_2H_5)_2 = N(C_2H_5)_2.CO.NHC_2H_5 \text{ (Triaethylharnstoff).}$$

Auf ähnliche Weise entstehen alkylirte Harnstoffe beim Erwärmen von Isocyansäureestern mit Wasser, indem letztere zunächst in CO_2 und Amine zerlegt werden (S. 488), welche sich mit den Estern verbinden:

$$CO{=}NC_2H_5 \xrightarrow{H_2O} CO_2 + NH_2C_2H_5 \xrightarrow{CONC_2H_5} CO(NHC_2H_5)_2.$$

2. Durch Einwirkung von *Harnstoffchlorid* und *Alkylharnstoffchloriden* auf Ammoinak, primäre und secundäre Amine (S. 462) und von Phosgen auf die letzteren.

3. Aus den säureradical-substituirten Harnstoffabkömmlingen, den sog. Ureïden mit Alkalien:

$$CO\begin{matrix}<^{NHCOCH_3}_{NHCH_3}\end{matrix} + KOH = CO\begin{matrix}<^{NH_2}_{NHCH_3}\end{matrix} + CH_3CO_2K$$

Methylacetylharnstoff — Methylharnstoff.

4. Aus alkylsubstituirten Thioharnstoffen durch Entschwefeln mit Silbernitrat in alkoholisch-wässeriger Lösung (B. **28**, R. 915)

Die alkylirten Harnstofle sind in ihren Eigenschaften und Reactionen dem gew. Harnstoff ganz ähnlich und verbinden sich meist mit 1 Aeq. der Säuren zu Salzen. Mit Ausnahme der tetraalkylirten bilden sie feste krystallinische Körper. Die monoalkylirten werden beim Erhitzen in Cyansäure (oder Cyanursäure) und Amine zersetzt; die höher alkylirten destilliren unzersetzt. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen alle in CO_2, Ammoniak und Amine:

$$CO\begin{matrix}<^{NH.CH_3}_{NH_2}\end{matrix} + H_2O = CO_2 + NH_3 + NH_2.CH_3.$$

Methylharnstoff $NH_2CONHCH_3$, F. 102°, wird aus Methylacetylharnstoff (S. 468), seinem aus Acetamid leicht zugänglichen Acetylderivat erhalten. **Aethylharnstoff** $NH_2CO.NHC_2H_5$, F. 92°. **α-Diaethylharnstoff** $CO(NHC_2H_5)_2$, F. 112°, Kp. 263°. **β-Diaethylharnstoff** $NH_2CON(C_2H_5)_2$, F. 70°, **Triaethylharnstoff**, F. 63°, Kp. 223°. **Tetraaethylharnstoff**, Kp. 210—215°, bildet eine pfeffermünzähnlich riechende Flüssigkeit. **Tetrapropylharnstoff**, Kp. 258° (B. **28**, R. 155).

Allylharnstoff $NH_2CO.NH.C_3H_5$, F. 85°, lagert sich mit Bromwasserstoff in *Propylen-ψ-harnstoff* (S. 472) $\begin{matrix}CH_3.CH-O\\ \dot{C}H_2-NH\end{matrix}>C{:}NH$ um (B. **22**, 2990; C. 1898 II, 766). **Diallylharnstoff**, *Sinapolin* $CO(NHC_3H_5)_2$, F. 100°, schwer löslich in Wasser, entsteht beim Erwärmen von *Isocyansäureallylester* $CONC_3H_5$ mit Wasser (Bildungsweise 1), sowie beim Erhitzen von Senföl mit Wasser und Bleioxyd; der zunächst entstandene *Diallylthioharnstoff* (S. 478) wird durch das Bleioxyd entschwefelt.

Ureoethanol $HO.CH_2.CH_2.NH.CO.NH_2$, F. 95°, aus isocyansaurem Oxaethylamin oder 2-Aminoethanol (B. **28**, R. 1010).

Cyclische Alkylenharnstoffabkömmlinge.

Durch Vereinigung von Aldehyden mit Harnstoffen entstehen bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraustritt die Verbindungen:

Methylenharnstoff $CO\begin{matrix}<^{NH}_{NH}\end{matrix}>CH_2$, körnige Krystalle (B. **29**, 2751; C. 1897 II, 736); **Aethylidenharnstoff** $CO\begin{matrix}<^{NH}_{NH}\end{matrix}>CHCH_3$, F. 154°, die beim Kochen mit Wasser in ihre Generatoren zerfallen.

Aus Aceton und Harnstoff entsteht dagegen beim Einleiten von HCl

Gas: **Triacetondiharnstoff** $(CH_3)_2C[NHCON:C(CH_3)_2]_2 + 3H_2O$, F. 265°—268° u. Zers. (B. **34**, 2185).

Aethylenharnstoff $CO<\begin{matrix}NHCH_2\\NHCH_2\end{matrix}$, F. 131°, isomer mit Aethylidenharnstoff, entsteht durch Erhitzen von Aethylcarbonat mit Aethylendiamin auf 180° und bildet sich auch neben Hydantoïn (S. 468) bei der electrolytischen Reduction von Parabansäure oder Oxalylharnstoff (B. **34**, 3286). Liefert mit Salpetersäure: **Aethylendinitroharnstoff**. — Durch Vereinigung von Aethylendiamin mit Cyansäure entsteht dagegen **Aethylendiharnstoff** $NH_2CONH.CH_2CH_2.NH.CONH_2$.

Trimethylenharnstoff $CH_2<\begin{matrix}CH_2NH\\CH_2NH\end{matrix}>CO$, F. 260°, wird aus Aethylcarbonat und Trimethylendiamin oder durch electrolytische Reduction der Barbitursäure (s. Malonylharnstoff) und ihrer Verwandten erhalten. Ebenso entsteht durch Reduction von Methyluracil (S. 470): **Methyltrimethylenharnstoff** $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)NH\\CH_2\text{——}NH\end{matrix}>CO$, F. 201° (B. **33**, 3378; **34**, 3286).

Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Dialdehyde*, *Aldehydketone* und *Diketone* ist wenig bekannt: **Acetylendiharnstoff, Glycoluril** $CO<\begin{matrix}NH.CH.NH\\NH.CH.NH\end{matrix}>CO$ (?), entsteht aus Glyoxal und Harnstoff, sowie durch Reduction von Allantoïn (B. **19**, 2477). Es gibt mit Salpetersäure **Dinitroglycoluril**, *Acetylendinitrodiureïn* $CO<\begin{matrix}NH.CH.N(NO_2)\\NH.CH.N(NO_2)\end{matrix}>CO$, zersetzt sich bei 217° und gibt beim Kochen mit Wasser eine mit der Hydantoïnsäure isomere Substanz, das **Glycoluréïn** $CO<\begin{matrix}NH.CHOH\\NH.CHOH\end{matrix}$. Ueber die Einwirkung von Harnstoff auf *Acetylaceton* s. B. **26**, R. 291.

Nitrosoharnstoffe entstehen bei der Einwirkung von salpetrigsauren Salzen auf in den Amidogruppen monalkylirte Harnstoffnitrate oder -sulfate: **Nitrosomethylharnstoff** $NH_2.CO.N(NO)CH_3$. **Nitroso-α-diaethylharnstoff** $NH(C_2H_5).CON(NO)C_2H_5$, F. 5°, bei gewöhnlicher Temperatur ein gelbes Oel. Durch Reduction dieser Verbindungen entstehen die Semicarbazide oder Hydrazinharnstoffe, aus denen durch Spaltung *Alkylhydrazine* (S. 194) erhalten werden.

Nitroharnstoff $NO_2.NH.CO.NH_2$ entsteht beim Eintragen von Harnstoffnitrat in conc. Schwefelsäure. Aus Wasser umkrystallisirt bildet er ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmilzt. Es ist eine starke Säure, deren Alkalisalze neutral reagiren, und welche Essigsäure aus Acetaten austreibt (A. **288**, 281).

Nitroaethylharnstoff $NO_2.NH.CO.NH.C_2H_5$ schmilzt bei 130°.

Derivate des Harnstoffs mit org. Säureradicalen: Ureïde.

Die Harnstoffderivate der einbasischen Carbonsäuren entstehen bei der Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Harnstoff, es gelingt jedoch so nur, ein Säureradical einzuführen. Sie sind fest, zersetzen sich beim Erhitzen und vermögen mit Säuren keine Salze zu bilden. Durch Alkalien werden sie in ihre Componenten gespalten.

Formylharnstoff $NH_2.CO.NHCHO$, F. 167° (B. **29**, 2046). **Acetylharnstoff** $NH_2.CO.NHCOCH_3$, F. 218° (A. **229**, 30; C. 1898 II, 181), seidenglänzende, in kaltem Wasser und Alkohol wenig lösliche Nadeln, entsteht auch aus Acetylurethan mit Ammoniak. Ueber Metallderivate von Formyl- und Acetylharnstoff s. B. **28**, R. 63. **Chloracetylharnstoff** $NH_2.CO.NH.CO.CH_2Cl$, zersetzt sich gegen 160°. **Bromacetylharnstoff** $NH_2CO.NHCOCH_2Br$, in Wasser schwer lösliche Nadeln, liefert mit NH_3: *Hydantoïn* (s. u.).

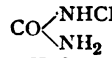
Methylacetylharnstoff $CH_3NH.CO.NHCOCH_3$, F. 180°, entsteht aus Methylharnstoff mit Essigsäureanhydrid und aus Acetamid mit Brom und Alkalilauge (S. 185):

$$2CH_3.CONH_2 + Br_2 = CO\begin{matrix}<^{NH.COCH_3}_{NH.CH_3}\end{matrix} + 2HBr.$$

Diacetylharnstoff $CO(NHCOCH_3)_2$, entsteht aus Acetamid mit Phosgen und sublimirt in Nadeln.

Ureïde von Oxysäuren. Man kennt offene und geschlossene, ringförmige oder cyclische Ureïde besonders von α-Oxysäuren: der *Glycolsäure*, gewöhnlichen *Milchsäure* und α-*Oxyisobuttersäure*. Die offenen Ureïde entstehen aus den geschlossenen durch Aufspaltung mit Alkali oder Erdalkali z. B.:

Hydantoïn, geschlossenes Ureïd der Glycolsäure



Hydantoïnsäure, offenes Ureïd der Glycolsäure.

Hydantoïn, *Glycolylharnstoff* $CO\begin{matrix}<^{NHCH_2}_{NHCO}\end{matrix}$, F. 216°, entsteht 1. aus zwei wichtigen Oxydationsproducten der Harnsäure, dem *Allantoïn* (s. d.) und dem *Alloxan* (s. d.), durch Reduction beim Erhitzen mit HJ-Säure. Aehnlich wird es aus der Parabansäure (Oxalylharnstoff) durch electrolytische Reduction erhalten (B. **34**, 3286). 2. Synthetisch entsteht Hydantoïn aus *Bromacetylharnstoff* (s. o.) beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Abspaltung von HBr. 3. Durch Einwirkung von Harnstoff auf Dioxyweinsäure (A. **254**, 258). 4. Durch Eindampfen des Hydantoïnsäureesters (s. u.) mit Salzsäure (Darstellungsmeth.).

Beim Kochen mit Barytwasser geht Hydantoïn in Glycolursäure oder Hydantoïnsäure über:

$$CO\begin{matrix}<^{NHCH_2}_{NHCO}\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}<^{NHCH_2COOH}_{NH_2}\end{matrix}.$$

Nitrohydantoïn $CO\begin{matrix}<^{N(NO_2)-CH_2}_{NH-----CO}\end{matrix}$, F. 170°, mit conc. Salpetersäure aus Hydantoïn, geht beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von CO_2 in Nitroamidoacetamid über (B. **22**, R. 58).

Hydantoïnsäure, *Glycolursäure* $NH_2CONH.CH_2CO_2H$, zuerst aus Harnsäurederivaten: *Allantoïn*, *Glycoluril*, *Hydantoïn* erhalten, entsteht synthe-

tisch durch Erhitzen von Harnstoff mit Glycocoll auf 120° und beim Erwärmen von schwefelsaurem Glycocoll mit isocyansaurem Kalium, analog wie Harnstoff (S. 463). In Alkohol und heissem Wasser leicht löslich, zerfällt sie mit HJ-Säure erhitzt in CO_2, NH_3 und Glycocoll. Der Aethylester, F. 135°, ist durch Umsetzung von HCl-Glycocollester mit Kaliumcyanat leicht zugänglich (B. **33**, 3418).

Taurocarbaminsäure (s. Taurin S. 354).

Homologe Hydantoïne. Dieselbe Reihenfolge der Kohlenstoff- und Stickstoffatome wie in dem Hydantoïn kommt in den *Glyoxalinen* oder *Imidazolen* (S. 371) vor, jedoch ist der Hydantoïnring weniger beständig als der Glyoxalinring. Durch Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2- und der zwei NH-Gruppen leiten sich alkylirte Hydantoïne ab, welche als α-, β- und γ-Derivate bezeichnet werden, entsprechend dem Schema:

$$CO<\begin{matrix}NH(\beta)—CH_2(\alpha)\\ NH(\gamma)—CO\end{matrix}$$ Hydantoïn.

Die β-Alkylhydantoïne entstehen beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit Monalkylglycocollen unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser.

β-Methylhydantoïn $NH.CON(CH_3).CH_2CO$, F. 157°, zuerst aus Kreatinin (S. 483) erhalten, entsteht auch aus Sarkosin (S. 413) mit Chlorcyan (B. **15**, 2111) oder Harnstoff. **β-Aethylhydantoïn** $NHCON(C_2H_5)CH_2CO$, F. 100°, sublimirt leicht. γ-Alkylhydantoïne entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen und Alkalien auf α-Alkylhydantoïne, s. B. **22**, 685; **25**, R. 327.

Die α-Alkylhydantoïne können synthetisch durch Erhitzen der Cyanhydrine der Aldehyde und Ketone (S. 406) mit Harnstoff gewonnen werden (s. α-Phenylhydantoïn und B. **21**, 2320):

$$R.CH<\begin{matrix}CN\\ OH\end{matrix} + H_2N.CO.NH_2 = R.CH<\begin{matrix}CO.NH\\ NH.CO\end{matrix} + NH_3.$$

α-Lactylharnstoff, *α-Methylhydantoïn* $CO<\begin{matrix}NH.CH.CH_3\\ NH.CO\end{matrix} + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 140—145°, entsteht neben Alanin aus Aldehydammoniak bei der Einwirkung von isocyansaures Kalium enthaltendem Cyankalium; ähnlich wie Hydantoïnsäure (s. o.) entsteht daraus **α-Lactursäure** $NH_2CONH.CH(CH_3).CO_2H$, F. 155°.

Acetonylharnstoff, *α-Dimethylhydantoïn* $\begin{matrix}(CH_3)_2C—NH\\ CO.NH\end{matrix}>CO$, F. 175°, aus Aceton, Blausäure und Cyansäure (A. **164**, 264), sowie aus Pinakolylsulfoharnstoff (S. 478) und MnO_4K. **Acetonylursäure** $NH_2.CO.NH.C(CH_3)_2.CO_2H$, F. 155—160°, sind Ureïde der α-Oxyisobuttersäure. **Nitroacetonylharnstoff** $\begin{matrix}(CH_3)_2C—N(NO_2)\\ CO.NH—\end{matrix}>CO$, F. 140° (B. **22**, R. 58).

α-Dialkylhydantoïne z. B. **α-Diaethylhydantoïn,** F. 165°, kann man aus Cyanacetamid bereiten, indem man es in Diaethylcyanacetamid umwandelt und letzteres mit Brom- und Alkalilauge behandelt (Gaz. chim. ital. **26** I, 197):

$$(C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CONH_2\\ CN\end{matrix} \longrightarrow (C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CONH_2\\ N:CO\end{matrix} \longrightarrow (C_2H_5)_2C<\begin{matrix}CO.NH\\ NH.CO\end{matrix}$$

Diaethylcyanacetamid — Zwischenproduct — Diaethylhydantoïn.

In ähnlicher Weise bildet sich bei der Behandlung von Succindiamid mit Brom und Alkalilauge aus dem unbeständigen Zwischenproduct $\begin{matrix}CH_2.CO.NH_2\\CH_2N{:}CO\end{matrix}$ der **β-Lactylharnstoff, Hydrouracil** $\begin{matrix}^4\ ^3\ ^2\\CH_2.NH.CO\\CH_2.CO.NH\\^5\ ^6\ ^1\end{matrix}$, F. 275°. Diese Substanz ist auch auf verschiedenen anderen Wegen erhalten worden. Sie entsteht bei der electrolytischen Reduction von *Barbitursäure* (Malonylharnstoff), *Dialursäure* (Tartronylharnstoff) und von *Uramil* (Amidomalonylharnstoff) neben Trimethylenharnstoff (B. **34**, 3286). Sie wird ferner gewonnen durch Erhitzen von Acrylsäure mit Harnstoff auf 210—220°. Aehnlich entstehen:

5-Methylhydrouracil $\begin{matrix}CH_2\text{——}NH.CO\\CH(CH_3).CO.NH\end{matrix}$, F. 265°, und **4-Methylhydrouracil** $\begin{matrix}CH_3CH.NH.CO\\CH_2.CO.NH\end{matrix}$, F. 220°, durch Erhitzen von Harnstoff mit Methacrylsäure und Crotonsäure. Das 4-Methylhydrouracil ist auch aus β-Aminobuttersäure mit Harnstoff, sowie aus β-Aminobuttersäureester und Cyansäure erhalten worden. Durch Behandeln mit Brom in Eisessig liefern diese Hydrouracile Bromderivate, aus denen mit Alkali unter HBr-Abspaltung Uracile entstehen (B. **34**, 3751, 4129).

Die Uracile oder Ureïde von β-Aldehydo- und Ketosäuren werden nebst den Ureïden der Glyoxylsäure, der Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure später im Zusammenhang mit der Harnsäure abgehandelt.

Di- und Tricarboxylamidderivate. *Ureïde der Kohlensäure.*

Die freie Dicarbamidsäure oder Imidocarbonsäure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind einige ihrer Abkömmlinge bemerkenswerth. Zur Carbaminsäure steht sie in ähnlichem Verhältniss wie die Diglycolamidsäure zu Glycocoll. Auch ein Abkömmling der Tricarbaminsäure ist bekannt:

$NH_2.CH_2CO_2H$	$NH\begin{matrix}<CH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$	$N\begin{matrix}<CH_2COOH\\CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$
Amidoessigsäure	Diglycolamidsäure	Triglycolamidsäure
(NH_2COOH)	$\left(NH\begin{matrix}<COOH\\COOH\end{matrix}\right)$	$\left(N\begin{matrix}<CO_2H\\CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right)$
Carbaminsäure	Dicarbamidsäure, Imidodicarbonsäure	Tricarbamidsäure, Nitrilotricarbonsäure.

Dicarbamidsäureester, *Imidocarbonsäureester* $NH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 50°. Kp. 215°, entsteht aus Natriumurethan (S. 461) mit $ClCO_2C_2H_5$ (B. **23**, 2785).

Allophansäure $NH_2.CO.NH.CO_2H$ ist in freiem Zustande nicht beständig. Ein Dinatriumsalz dieser Säure $NH_2CON(Na)CO_2Na$ scheint sich beim Kochen einer Benzollösung von Urethan mit Natrium zu bilden (B. **35**, 779). Ihre Ester entstehen 1. durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern (1 Mol.) auf Harnstoff (2 Mol.) (B. **29**, R. 589); 2. durch Einleiten von *Cyansäure*dämpfen (S. 486) in wasserfreie Alkohole, wobei die zunächst entstehenden Carbaminsäureester sich mit einem zweiten Molecül Cyansäure zu Allophansäureestern vereinigen (B. **22**, 1572):

$$CONH + NH_2.CO_2C_2H_5 = NH_2CONHCO_2C_2H_5.$$

Aus Carbaminsäureestern oder Urethanen 3. mit Harnstoffchlorid (B. **21**, R. 293), 4. Carbonylchlorid (B. **19**, 2344), 5. mit Thionylchlorid (B. **26**, 2172):

$$2NH_2CO_2C_2H_5 + SOCl_2 = NH_2CO.NH.CO_2C_2H_5 + HCl + SO_2 + C_2H_5Cl.$$

Ueber Bildung von Allophansäureestern durch Zersetzung von α-Oxysäureaziden s. B. **34**, 2794.

Allophansäureaethylester $NH_2.CO.NH.CO_2C_2H_5$, F. 191°. **Propylester**, F. 155°. **Amylester**, F. 162°. Die Allophansäureester sind in Wasser schwer löslich. Beim Erhitzen werden sie in Alkohol, NH_3 und *Cyanursäure* (S. 489) zersetzt. Durch Einwirkung von Alkalien oder Barytwasser entstehen aus ihnen allophansaure Salze, welche alkalisch reagiren und schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Scheidet man aus ihnen mittelst Mineralsäuren die Allophansäure ab, so zerfällt sie sogleich in CO_2 und Harnstoff.

Cyanamidokohlensäure, *Cyancarbaminsäure* CN.NH.COOH ist die der Allophansäure entsprechende Nitrilsäure. Salze derselben entstehen durch Addition von CO_2 an Salze des Cyanamids:

$$2CN.NHNa + CO_2 = CN.N(Na).COONa + CN.NH_2.$$

Cyanamidokohlensäureester entstehen aus Cyanamidodikohlensäureestern (s. u.) durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge.

Biuret, *Allophansäureamid*, $NH_2CO.NHCONH_2 + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 190° und entsteht beim Erhitzen der Allophansäureester mit NH_3 auf 100°, sowie beim Erhitzen von Harnstoff auf 150—160°:

$$2NH_2.CO.NH_2 = NH_2.CO.NH.CO.NH_2 + NH_3.$$

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in Warzen oder Nadeln, schmilzt wasserfrei bei 190° und zersetzt sich weiter in NH_3 und Cyanursäure. Die mit Kalilauge versetzte wässerige Lösung wird durch Kupfersulfat violettroth gefärbt (Biuretreaction, C.1898 I, 375; B. **35**, 1105). Im HCl-Strom erhitzt zersetzt sich das Biuret in NH_3, CO_2, Cyanursäure, Harnstoff und Guanidin.

Mononitrobiuret $NH_2.CO.NH.CO.NH.NO_2$ schmilzt bei 165° unt. Zers., es geht mit Zinkstaub und Salzsäure in **Amidobiuret** über, dessen Chlorhydrat mit Wasser gekocht Urazol (S. 473), mit Natriumnitrit behandelt **Allophansäureazid** $NH_2CO.NH.CO.N_3$ gibt (A. **308**, 93).

Imidodioximidokohlensäure $NH(C{<}^{NOH}_{OH})_2$, F. 65–70° aus $Hg(CH_3)_2$ und Stickstoffperoxyd (C. 1898 II, 1015).

Carbamincyanid, *Cyanharnstoff* $NH_2CONHCN$, das Halbnitril des Biurets, entsteht wie Harnstoff aus Guanidin, so aus *Cyanguanidin* oder *Dicyandiamid* (S. 484) mit Barytwasser und geht beim Erwärmen mit Mineralsäuren in Biuret über (B. **8**, 708). Ueber Alkylcyanharnstoffe s. B. **25**, 820.

Carbonyldiurethan $CO(NH.CO.O.C_2H_5)_2$, F. 107° und **Carbonyldiharnstoff** $CO(NH.CO.NH_2)_2$, F. 231°, entstehen aus Urethan (C. 1897 II, 25) und Harnstoff mit Phosgen bei 100°. Carbonyldiharnstoff wird beim Erhitzen glatt in NH_3 und *Cyanursäure* (S. 489) zerlegt (B. **29**, R. 589).

Cyanamidodikohlensäureester $CN.N(CO_2C_2H_5)_2$, ein Abkömmling der nicht existenzfähigen Amidotrikohlensäure $N(CO_2H)_3$, entsteht aus Natriumcyanamid durch Einwirkung von Chlorkohlensäureestern (J. pr. Ch [2] **16**, 146).

Abkömmlinge der Imidokohlensäure. Der Carbaminsäure und

dem Harnstoff entsprechen die Pseudoformen: Imidokohlensäure und Pseudoharnstoff:

$NH_2.COOH$	$NH:C(OH)_2$	$CO(NH_2)_2$	$NH:C<^{NH_2}_{OH}$
Carbaminsäure	Imidokohlensäure	Harnstoff	ψ-Harnstoff.

Auf beide in freiem Zustand nicht bekannte Formen lassen sich Abkömmlinge zurückführen.

Imidokohlensäureester $NH:C(OC_2H_5)_2$, Kp.$_{36}$ 62°, entsteht durch Reduction des Chlorimidokohlensäureesters (B. **19**, 862, 2650), aus Diimidooxalester (S. 512) mit alkoholischem Natriumaethylat (B. **28**, R. 760) und aus Chlorcyan (S. 491) mit alkoholischem Natriumaethylat. Er spaltet sich bei 200° in Alkohol und Cyanursäureaether (B. **28**, 2466).

Aethylimidochlorkohlensäureester $C_2H_5N:CCl(OC_2H_5)$, Kp. 126°, entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanid (S. 273) mit Aethylhypochlorit (B. **28**, R. 760).

Chlorimidokohlensäureaethylester $ClN:C(OC_2H_5)_2$, F. 39°, **Methylester**, F. 20°, entstehen durch Einwirkung von Unterchlorigsäureestern (S. 166) auf conc. Cyankaliumlösung. Sie sind fest, besitzen einen eigenthümlichen stechenden Geruch und sind nicht unzersetzt destillirbar. Gegen Alkalien sind sie sehr beständig; durch Säuren werden sie leicht zersetzt, unter Bildung von Ammoniak, Kohlensäureestern und Chlorstickstoff.

Bromimidokohlensäureaethylester $BrN:C(OC_2H_5)_2$, F. 43°, aus Imidokohlensäureester mit Brom (B. **28**, 2470).

Abkömmlinge des ψ-Harnstoffs.

Methylisoharnstoff $HN:C<^{OCH_3}_{NH_2}$, F. 45°, Kp.$_9$ 82°, und **Aethylisoharnstoff** $HN:C<^{OC_2H_5}_{NH_2}$, F. 42°, Kp.$_{15}$ 96°, entstehen in Form ihrer Chlorhydrate beim Einleiten von HCl in alkoholische Lösungen von Cyanamid: $N:CNH_2 \xrightarrow[CH_3OH]{HCl} HN:C(NH_2)(OCH_3).HCl$. Die Chlorhydrate zerfallen beim Erhitzen in wässeriger Lösung in Chlormethyl und Harnstoff (B. **33**, 1517).

Aethylenpseudoharnstoff $\begin{matrix}CH_2—O\\ \dot{C}H_2—NH\end{matrix}>C:NH$ oder $\begin{matrix}CH_2—O\\ \dot{C}H_2—N\end{matrix}\geqslant C.NH_2$, entsteht aus Kaliumcyanat und Bromaethylaminbromhydrat. Es bildet ein nur schwierig erstarrendes Oel von basischem Charakter (B. **31**, 2832).

Propylen-ψ-harnstoff $C_3H_6:CON_2H_2$ entsteht ebenso aus Brompropylaminchlorhydrat, sowie auch aus *Allylharnstoff* (S. 466) durch HBr unter intramolecularer Atomverschiebung (B. **22**, 2991; C. 1898 II, 760).

Diamid- oder Hydrazin- und Diimid-Abkömmlinge der Kohlensäure. **Hydrazincarbonsäureester** $NH_2.NH.CO_2C_2H_5$, entsteht durch Reduction von Nitrourethan mit Zink und Essigsäure. Seine Benzalverbindung $C_6H_5CH:N.NH.CO_2C_2H_5$ schmilzt bei 135° (A. **288**, 293).

Semicarbazid, *Carbaminsäurehydrazid* $NH_2.CO.NH.NH_2$, F. 96°, entsteht 1. aus Harnstoff und Hydrazinhydrat bei 100° (J. pr. Ch. [2] **52**, 465), 2. aus Hydrazinsulfat und Kaliumcyanat, 3. aus Amidoguanidin (B. **27**, 31, 56), 4. aus Nitroharnstoff (A. **288**, 311). **Acetaldehydsemicarbazon** $NH_2.CO.NH.N:CH.CH_3$, F. 162°, aus Aldehydammoniak und salzsaurem Semicarbazid (A. **303**, 79). Mit Benzaldehyd entsteht **Benzalsemicarbazid** $NH_2.CO.NHN=CH.C_6H_5$, F. 214°. **Acetonsemicarbazon** $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3)_2$, F. 187°,

gibt beim Erhitzen Bisdimethylazimethylen (S. 251) (B. **29**, 611). **Acetessigestersemicarbazon** $NH_2.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CO_2C_2H_5$, F. 129° (A. **283**, 18), geht leicht in ein Lactazam über. Mit Benzil condensirt sich Semicarbazid zu 1.2-Diphenyloxytriazin (Bd. II). Das Semicarbazid ist ein Reagens auf Aldehyde und Ketone.

Carbonamidohydrazoessigsäure $NH_2.CO.NH.NH.CH_2CO_2H$ (B. **31**, 167).

Carbohydrazid $NH_2.NH.CO.NH.NH_2$, F. 152—153°, aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat bei 100° (J. pr. Ch. [2] **52**, 469). **Dibenzalcarbohydrazid** $CO(NH.N{=}CHC_6H_5)_2$, F. 198°.

Hydrazodikohlensäureester, *Hydrazicarbonsäureester* $C_2H_5OCO.NHNH.COOC_2H_5$, F. 130°, kocht gegen 250° unter Zers. und entsteht aus Hydrazin und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **27**, 773; J. pr. Ch. [2] **52**, 476).

Hydrazodicarbonamid, *Hydrazoformamid* $NH_2CONH{-}NH.CONH_2$ schmilzt bei 244—245° unter Zersetzung, es entsteht aus Kaliumcyanat und Salzen des Hydrazins: $NH_2.NH_2$. Es entsteht auch durch Erhitzen von Semicarbazid (B. **27**, 57) und aus *Azodicarbonamid* $NH_2CON{=}N.CONH_2$, durch Reduction und geht durch Oxydation in letzteres über (A. **271**, 127; B. **26**, 405).

Azodicarbonsäure, *Azoameisensäure* $CO_2H.N{=}N.CO_2H$. Ihr Kaliumsalz zersetzt sich über 100° unter Verpuffung, bildet gelbe Nädelchen und entsteht aus dem Azodicarbonamid mit conc. Kalilauge. Es zersetzt sich in wässeriger Lösung leicht in CO_2, Kaliumcarbonat, Diamid und Stickstoff. Es ist nicht gelungen, aus ihr das noch unbekannte Diimid $NH{=}NH$ abzuscheiden. **Diaethylester,** Kp.$_{13}$ 106°, orangegelbes Oel, entsteht aus dem Hydrazoester (s. o.) mit NO_3H.

Azodicarbonamid, *Azoformamid* $NH_2CON{=}NCONH_2$ bildet ein orangerothes Pulver und entsteht **1.** durch Oxydation von *Hydrazodicarbonamid* mit Chromsäure, **2.** aus *Azodicarbondiamidin* $\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\!\!>\!C{-}N{=}N{-}C\!<\!\!\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$ (S. 485) durch Kochen der wässerigen Lösung des Nitrates.

Azinmethandisulfosaures Kalium $\begin{matrix}N{:}C(SO_3K)_2\\ \vdots\\ N{:}C(SO_3K)_2\end{matrix}$, $2H_2O$ entsteht durch Erhitzen in kochendem Xylol von

Diazomethandisulfosaurem Kalium $\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}\!\!>\!C(SO_3K)_2$, orangegelbe Nadeln, die durch Einwirkung von Kaliumnitritlösung auf primäres aminomethandisulfosaures Kalium $NH_2.CH(SO_3K)_2$, das Additionsproduct von Monokaliumsulfit an Blausäure, erhalten werden (B. **29**, 2161).

Cyclische Hydrazinabkömmlinge des Harnstoffs. Urazol, *Hydrazodicarbonimid* $\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$, F. 244°, bildet sich aus Hydrazodicarbonamid bei 200° (A. **283**, 16) oder aus Harnstoff und Hydrazinsulfat bei 120° (B. **27**, 409). Siehe auch Triazol Bd. II. Es ist eine starke einbasische Säure, über seine Alkylirung vgl C. 1898 I, 38.

Methenylcarbohydrazid $CO\!<\!\!\begin{matrix}NH.N\\NH.NH\end{matrix}\!\!>\!CH$, F. 181°, bildet sich beim Erhitzen von Carbohydrazid mit Orthoameisenester auf 100° (J. pr. Ch. [2] **52**, 475).

Diharnstoff, *Bishydrazincarbonyl* $CO\!<\!\!\begin{matrix}NH.NH\\NH.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$, F. 270°, bildet sich aus Hydrazicarbonsäureester und Hydrazinhydrat bei 100° (B. **27**, 2684; J. pr. Ch. [2] **52**, 482, C. 1897 II, 569).

Amidohydantoïnsäureaethylester $NH_2N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.NH_2\end{matrix}OC_2H_5$, F. 70 bis 74°. **Amidohydantoïn** $NH_2.N<\begin{matrix}CH_2.CO\\CO.NH\end{matrix}$, F. 244° (B. **31**, 167).

Hydroxylaminabkömmlinge der Kohlensäure.

Oxyurethan $HO.NH.CO_2C_2H_5$ oder $HON:C<\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$, farblose Flüssigkeit, die sich durch Einwirkung von Hydroxylaminlösung auf Chlorkohlensäureester bildet (B. **27**, 1254).

Hydroxylharnstoff $NH_2.CO.NHOH$, F. 128°, leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Er entsteht aus Hydroxylaminsalzen und Kaliumcyanat neben einem (stereo?) isomeren **Isohydroxylharnstoff**, der bei 70—72° u. Zers. schmilzt und beim Erwärmen in alkoholischer Lösung in den gew. Hydroxylharnstoff übergeht. **Methylhydroxylharnstoff** $CH_3NHCO.NHOH$, F. 127° u. Zers., und **Aethylhydroxylharnstoff**, F. 129° u. Zers., entstehen aus Methyl- und Aethylisocyanat mit Hydroxylamin (C. 1902 I, 31). **Dimethylnitrosooxyharnstoff** $(CH_3)_2NCO.N(NO)OH$ s. B. **30**, 2356.

Schwefelhaltige Abkömmlinge der Carbaminsäure und des Harnstoffs.

Dem Urethan und dem Harnstoff entsprechen die Verbindungen:

$CO<\begin{matrix}NH_2\\SC_2H_5\end{matrix}$	$CS<\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}$	$CS<\begin{matrix}NH_2\\SC_2H_5\end{matrix}$	$CS<\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ od. $NH:C<\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$
Thiocarbaminsäureester	Sulfcarbaminsäureester	Dithiocarbaminsäureester	Sulfoharnstoff

Bei dem Sulfoharnstoff sprechen manche Reactionen dafür, dass eine der nicht existenzfähigen Pseudoform des Harnstoffs (S. 472) analoge Formel seine Constitution ausdrückt.

Von der hypothetischen Imidothiocarbonsäure $NH:C<\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}$ und der Imidodithiocarbonsäure $NH:C<\begin{matrix}SH\\SH\end{matrix}$ leiten sich Alkyl- und Arylaether ab.

Thiolcarbaminsäure, *Carbaminthiolsäure* $CO<\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$ ist in freiem Zustand nicht bekannt; ihr Ammoniumsalz $CO<\begin{matrix}NH_2\\SNH_4\end{matrix}$ entsteht beim Einleiten von COS in alkohol. Ammoniak (vgl. A. **285**, 173). Farblose, an der Luft unbeständige Krystalle, die bei 130° in H_2S und Harnstoff zerfallen.

Thiolcarbaminsäuremethylester $NH_2CO.S.CH_3$ oder $NH:C<\begin{matrix}OH\\SCH_3\end{matrix}$, F. 95°, **Aethylester**, F. 108°, sind in Wasser schwer löslich und entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak 1. auf *Dithiokohlensäureester* (S. 458), 2. auf Chlorkohlenthiolsäureester, 3. beim Einleiten von HCl in die Lösung von Rhodankalium oder von Rhodanalkylen (B. **19**, 1083) in Alkoholen neben Estern der Sulfocarbaminsäure (J. pr. Ch. [2] **16**, 358).

Aethylthiolcarbaminsäureaethylester $C_2H_5NH.CO.S.C_2H_5$, Kp. 204 bis 208°, entsteht durch Vereinigung von Aethylisocyanat mit Aethylmercaptan.

Sulfcarbaminsäure, *Xanthogenaminsäure*, *Thioncarbaminsäure* $NH_2.CSOH$ ist in Form ihrer Alkylabkömmlinge bekannt. Ihre Alkylester werden auch als Sulf- oder Thiourethane oder Xanthogenamide bezeichnet. Sie entstehen durch Einwirkung von alkoh. Ammoniak auf die Xanthogensäureester (S. 458):

$$C_2H_5S.CS.OC_2H_5 + NH_3 = NH_2.CS.OC_2H_5 + C_2H_5SH.$$

Methylester, F. 43°, **Aethylester**, F. 38°, sind in Wasser wenig löslich, zersetzen sich beim Erhitzen in Mercaptane, Cyansäure und Cyanursäure. Durch alkoholische Alkalien werden sie in Alkohole und Rhodansalze gespalten.

Alkylsulfcarbaminsäureester entstehen aus den Senfölen beim Erhitzen mit wasserfreien Alkoholen auf 110°:

$$CS:N.C_2H_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5NH.CS.OC_2H_5.$$

Sie bilden lauchartig riechende, unzersetzt kochende Flüssigkeiten, welche durch Alkalien oder Säuren in Alkohole, CO_2, H_2S und Alkylamine zerlegt werden und sich durch Halogenalkyle leicht in die isomeren Thiolcarbaminsäureester umwandeln lassen (C. 1899 II, 618).

Aethylsulfcarbaminsäure-aethylester $C_2H_5.NH.CS.O.C_2H_5$, F. 40°, Kp. 206°. **Allylsulfcarbaminsäure-aethylester** $C_3H_5.NH.CS.O.C_2H_5$, aus Allylsenföl, kocht bei 210—215°. **Acetylsulfcarbaminsäuremethylester** $CH_3CONHCS(OCH_3)$, F. 80°, aus Sulfcarbaminsäureester mit Essigsäureanhydrid oder aus Rhodanblei, Acetylchlorid und Methylalkohol wird durch Jodmethyl in den isomeren **Acetylthiolcarbaminsäureester** $CH_3CONHC(SCH_3)$, F. 146°, umgelagert (C. 1900 II, 853).

Dithiocarbaminsäure $NH_2.CS.SH$ oder $NH{=}C(SH)_2$ wird durch Zerlegung des Ammoniumsalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure als röthliches Oel erhalten. Sie zersetzt sich leicht in Schwefelcyansäure CN.SH und Schwefelwasserstoff. Mit Wasser zerfällt sie in Cyansäure und $2H_2S$. Ihr Ammoniumsalz $NH_2CS.SNH_4$ entsteht bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Schwefelkohlenstoff und bildet gelbliche Nadeln oder Prismen, es liefert mit α-halogenirten Ketonen: *Mercaptothiazole* (B. **26**, R. 604).

Dithiocarbaminsäureester, Dithiourethane entstehen beim Erhitzen der Thiocyansäureester mit H_2S (vgl. Phenyldithiocarbaminsäure):

$$N{\equiv}C.S.C_2H_5 + H_2S = NH_2CSSC_2H_5.$$

Sie sind in Alkohol und Aether löslich und werden durch alkoholisches Ammoniak in Rhodanammonium und Mercaptane gespalten. **Aethylester**, F. 41 bis 42°. **Propylester**, F. 97°.

Alkyldithiocarbaminsäuren. Die Aminsalze dieser Verbindungen entstehen beim Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit primären und secundären Aminen in alkoholischer Lösung:

$$CS_2 + 2C_2H_5.NH_2 = C_2H_5NH.CSSNH_3C_2H_5.$$

Erhitzt man die Aminsalze der Aethyldithiocarbaminsäure auf 110°, so entstehen dialkylirte Thioharnstoffe (S. 477):

$$CS{<}^{NH.C_2H_5}_{S(NH_3.C_2H_5)} = CS{<}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + H_2S$$

Diaethylthioharnstoff.

Erwärmt man die wässerige Lösung der mit primären Aminen (S. 189) ge-

bildeten Salze mit Metallsalzen, wie $AgNO_3$, $FeCl_3$ oder $HgCl_2$, so werden Salze der Aethyldithiocarbaminsäure gefällt:

$$CS\langle\begin{matrix}NH.C_2H_5\\S(NH_3.C_2H_5)\end{matrix} + AgNO_3 = CS\langle\begin{matrix}NH.C_2H_5\\SAg\end{matrix} + (NH_3.C_2H_5)NO_3,$$

welche beim Kochen mit Wasser Senföle oder Isothiocyansäureester (S. 495) bilden. Die mit secundären Aminen gebildeten Salze geben keine Senföle (B. 8, 107).

Durch Oxydation mit Jod werden die Alkyldithiocarbaminsäuren in sog. **Thiuramdisulfide** umgewandelt:

$$2RNHCS.SH \xrightarrow{J_2} \begin{matrix}SCSNHR\\SCSNHR.\end{matrix}$$

Thiuramdisulfide mit disponiblem Wasserstoff zerfallen beim Erhitzen theils in Senföle, S und H_2S, theils in Dialkylthioharnstoffe, S und CS_2. Durch Natriumalkoholat werden sie in Salze der isomeren **Isothiuramdisulfide** umgelagert. Letztere liefern bei abermaliger Behandlung mit Jod glatt Senföle und Schwefel (B. 85, 817):

$$\begin{matrix}SCS(NHR)\\SCS(NHR)\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}SC(NR).SMe\\SC(NR).SMe\end{matrix} \xrightarrow{J_2} \begin{matrix}SCNR\\SCNR\end{matrix} + S_2 + 2MeJ.$$

Durch Umsetzung mit 1 Mol. Halogenalkyl liefern die alkyldithiocarbaminsauren Aminsalze: **Alkyldithiourethane** RNHCSSR, welche durch überschüssiges Halogenalkyl unter Umlagerung in **Alkylimidodithiokohlensäureester** $RN{:}C\langle\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix}$ übergeführt werden (C. 1902 I, 577; II, 28). Durch Addition von Thioessigsäure (S. 302) an Senföle entstehen **Acetyldithiourethane** $CH_3CONH.CSSR$, welche durch Jodalkyle und Natriumalkoholat gleichfalls **Acetylimidodithiokohlensäureester** $CH_3CON{:}C\langle\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix}$ liefern (C. 1901 II, 764).

Als Abkömmling der Dithiocarbaminsäure zu betrachten ist auch das **Carbothialdin** $SC\langle\begin{matrix}NH.CHCH_3\\S\cdot\ \ NH{:}CHCH_3\end{matrix}$, grosse, glänzende Krystalle, welches beim Erhitzen von dithiocarbaminsaurem Ammonium mit Aldehyd, sowie beim Vermengen von CS_2 mit alkoholischem Aldehydammoniak entsteht. — Isomer ist das **Dimethylformocarbothialdin** $CS_2(NCH_3)_2(CH_2)_2$, das analog aus CS_2 und Formaldehydmethylimid entsteht. Durch Jodmethyl wird letzteres in Methylimidodithiokohlensäuredimethylester $CH_3N{:}C(SCH_3)_2$ (s. o.) gespalten (C. 1896 II, 478).

Sulfoharnstoff, *Thioharnstoff, Sulfocarbamid, Schwefelharnstoff* $CS\langle\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ oder $NH{:}C\langle\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$, F. 172°, entsteht, wie 1869 Reynolds zuerst beobachtete (A. 150, 224) beim Erhitzen von Rhodanammonium auf 170—180° (A. 179, 113) durch eine ähnliche Umlagerung wie Harnstoff (S. 463), die jedoch viel schwieriger erfolgt und unvollständig bleibt, da sich bei 160—170° Sulfoharnstoff wieder in Rhodanammonium unwandelt:

$$CSN.NH_4 \xrightarrow{180°} CS(NH_2)_2.$$

Ferner bildet sich Sulfoharnstoff durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart einer geringen Menge von

Ammoniak (S. 464), oder von Rhodanammonium auf Cyanamid (B. 8, 26):

$$CN.NH_2 + H_2S = CS(NH_2)_2.$$

Der Sulfoharnstoff krystallisirt in dicken rhombischen Prismen, löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwer in Aether und kaltem Alkohol. Er zeigt einen bitteren Geschmack und neutrale Reaction.

Umwandlungen. 1. Mit Wasser auf 140° erhitzt, geht er wieder in Schwefelcyanammonium über. 2. Beim Kochen mit Alkalien, mit Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt er sich nach der Gleichung:

$$CSN_2H_4 + 2H_2O = CO_2 + 2NH_3 + H_2S.$$

3. Durch Einwirkung von Silber-, Quecksilber- oder Bleioxyd und Wasser geht er bei gewöhnlicher Temperatur in Cyanamid CN_2H_2 über; beim Kochen in Dicyandiamid (S. 484). 4. Durch Oxydation mit MnO_4K in kalter wässeriger Lösung wird er in Harnstoff umgewandelt. 5. In salpetersaurer Lösung, oder durch H_2O_2 in oxalsaurer Lösung entstehen Salze des in freiem Zustande unbekannten Disulfids $NH_2.C{=}(NH)S{-}S(NH){=}C.NH_2$ (B. 24, R. 71). Ueber die Condensation des Thioharnstoffs mit Aldehydammoniaken s. B. 25, R. 676. Mit α-Chloraldehyden und α-Chlorketonen condensirt sich der Sulfoharnstoff zu *Amidothiazolen* (Bd. II). Mit Benzoïn erhitzt liefert er *aromatische Glyoxalin*abkömmlinge (Bd. II).

Constitution. Das Verhalten des Thioharnstoffs bei der Oxydation in saurer Lösung und einige andere Reactionen haben die Formel $NH{:}C{<}^{NH_2}_{SH}$ anstatt der Diamidformel befürwortet (vgl. J. pr. Ch. [2] 47, 135). Möglicherweise hat der freie Thioharnstoff die symmetrische Formel, während sich seine Salze von der Pseudoform $NH{:}C{<}^{NH_2}_{SH}$ ableiten (S. 47).

Schwefelharnstoff bildet mit 1 Aeq. der Säuren Salze. Das salpetersaure Salz $CSN_2H_4.NO_3H$ bildet grosse Krystalle. Chlorhydrat s. C. 1902 I, 113. Goldchlorid und Platinchlorid fällen aus der concentrirten Lösung rothe Doppelverbindungen. Silbernitrat fällt $CSN_2H_4.NO_3Ag$ (B. 24, 3956, B. 25, 583). Ueber die Constitution der Metallsalze des Sulfoharnstoffs s. B. 17, 297.

Alkyl-Sulfoharnstoffe, deren Alkylgruppen an Stickstoff gebunden sind, entstehen 1. durch Einwirkung von NH_3, prim. und sec. Aminen auf Senföle (A. W. Hofmann, B. 1, 27):

$NH_3 + CS{:}N.C_2H_5 = NH_2.CS.NHC_2H_5$ Aethylsulfoharnstoff
$NH_2.C_2H_5 + CS{:}N.C_2H_5 = NHC_2H_5CSNHC_2H_5$ sym. Diaethylsulfoharnstoff
$NH(C_2H_5)_2 + CS{:}N.C_2H_5 = N(C_2H_5)_2CSNHC_2H_5$ Triaethylsulfoharnstoff.

2. Beim Erhitzen der Aminsalze der Alkyl-dithiocarbaminsäuren (B. 1, 25) (s. S. 475):

$$CS{<}^{NH.C_2H_5}_{S(NH_3.C_2H_5)} = CS{<}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + H_2S.$$

3. Beim Erhitzen des entsprechenden Aminrhodonates (B. **24**, 2724; **26**, 2497).

Monoaethylsulfoharnstoff $NH_2.CSNHC_2H_5$, F. 113°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Sym. **Diaethylsulfoharnstoff** $CS(NHC_2H_5)_2$, F. 77°. **Triaethylthioharnstoff**, F. 26°, Kp. 205°. **Monomethylthioharnstoff**, F. 119°. Sym. **Dimethylthioharnstoff**, F. 61° (B. **24**, 2729; **28**, R. 424). Unsym. **Dimethylthioharnstoff** $NH_2CSN(CH_3)_2$, F. 159° (B. **26**, 2505). **Propylthioharnstoffe** s. B. **23**, 386; **26**, R. 87.

Allylsulfoharnstoff, *Thiosinamin* $NH_2CSNHC_3H_5$, F. 74°, entsteht aus Senföl (S. 496) und Ammoniak. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Beim Kochen mit HgO oder Bleioxydhydrat geht er in *Allylcyanamid* oder *Sinamin* (S. 498) über, welches sich zu *Triallylmelamin* polymerisirt. Durch Bromwasserstoff wird er in den isomeren *Propylen-pseudothioharnstoff* (s. u.) übergeführt (vgl. B. **29**, R. 684).

Diallylsulfoharnstoff, F. 49°, aus Allylsenföl und Allylamin (C. 1898 II, 768).

Umwandlungen der Alkylsulfoharnstoffe. 1. Bei der Destillation mit P_2O_5 oder beim Erhitzen in HCl-Gas werden die Sulfoharnstoffe wieder in Amine und *Senföle* (S. 495) gespalten:

$$CS{<}^{NH(C_2H_5)}_{NH(C_2H_5)} = CS{:}N.C_2H_5 + NH_2.C_2H_5.$$

2. Erhitzt man die alkylirten Sulfoharnstoffe mit Wasser und Quecksilberoxyd oder Bleioxyd, so geben a) diejenigen, welche zwei Alkyle enthalten, die entsprechenden *Harnstoffe*:

$$CS{<}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + HgO = CO{<}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + HgS,$$

während b) die Monoderivate durch Abspaltung von SH_2 in alkylirte *Cyanamid*- und *Melamine* übergehen S. 493, 499);

$$CS{<}^{NH.C_2H_5}_{NH_2} = N{:}C.NH.C_2H_5 + SH_2.$$

3. Erwärmt man die dialkylirten Sulfoharnstoffe mit Quecksilberoxyd und Aminen, so wird der Schwefel durch die Imidgruppe NR ausgetauscht und es entstehen *Guanidinderivate* (vgl. S. 480):

$$CS{<}^{NH.C_2H_5}_{NH.C_2H_5} + NH_2.C_2H_5 + HgO = C_2H_5N{:}C{<}^{NHC_2H_5}_{NHC_2H_5} + HgS + H_2O.$$

In Betreff der Constitution der Dialkylsulfoharnstoffe vgl. B. **23**, 271.

Aethylensulfoharnstoff $CS{<}^{NHCH_2}_{NHCH_2}$ oder $HS.C{<}^{NH.CH_2}_{N\!-\!CH_2}$, F. 195°, entsteht aus Aethylendiamin mit Schwefelkohlenstoff (B. **5**, 242; C. 1897 II, 736). **Pinakolylsulfoharnstoff,** *Tetramethylaethylensulfoharnstoff, Carbothiacetonin* $SC{<}^{NH.C(CH_3)_2}_{NH.C(CH_3)_2}$, schmilzt bei 240° und wird durch Einwirkung von NH_3 auf CS_2 und Aceton erhalten (B. **29**, R. 669).

Abkömmlinge des Pseudosulfoharnstoffs. Während bei den oben beschriebenen Alkylderivaten des Sulfoharnstoffs, einerlei ob man sie von der sym. oder unsym. Formel des Sulfoharnstoffs ableitet, die Alkylgruppen jedenfalls an N gebunden sind, müssen die im Nachfolgenden beschriebenen Verbindungen als Derivate des Pseudosulfoharnstoffs aufgefasst werden.

Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoffs entstehen durch Addition von Jodalkylen an Thioharnstoffe. Dass in ihnen die Alkylgruppe an S gebunden ist, folgt aus der Umwandlung in Guanidin und Mercaptane, die sie mit Ammoniak erleiden (B. **11**, 492; **23**, 2195).

Alkylenderivate des Pseudosulfoharnstoffs.

Aethylen-pseudothioharnstoff $NH{:}C<\begin{matrix}S-CH_2\\NH.\dot{C}H_2\end{matrix}$, oder wahrscheinlicher $NH_2.C<\begin{matrix}S-CH_2\\N-\dot{C}H_2\end{matrix}$, F. 85°, entsteht aus Bromaethylamin-bromhydrat mit Rhodankalium. Er stellt eine stark alkalisch ragirende Base dar, die gut krystallisirende Salze bildet (B. **22**, 1141, 2984; **24**, 260).

Propylen-pseudothioharnstoff $NH_2C<\begin{matrix}S-CH.CH_3\\N-\dot{C}H_2\end{matrix}$, ölförmig, entsteht wie die vorhergehende Verbindung, aber auch aus Allylsulfoharnstoff (S. 478) mit HBr:

$$\begin{matrix}CH_2{=}CH\\|\\CH_2NH.CSNH_2\end{matrix} \xrightarrow{+HBr} \begin{matrix}CH_3.CHBr\\|\\CH_2NH.CSNH_2\end{matrix} \xrightarrow{-HBr} \begin{matrix}CH_3CH-S\\|\\CH_2-N\end{matrix}\!\!>C-NH_2$$

Acetyl-pseudosulfoharnstoff $NH{:}C<\begin{matrix}NH_2\\SCO.CH_3\end{matrix}$, F. 165°, entsteht 1. aus Thioharnstoff beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, 2. aus Cyanamid (Carbodiimid S. 497) und *Thioessigsäure*. Die zweite Bildungsweise spricht dafür, dass in der Verbindung ein Derivat des Pseudosulfoharnstoffs vorliegt.

Carboxalkylsulfoharnstoffe $ROOCNHCSNH_2$ oder $ROOCSC(NH)NH_2$ entstehen durch Addition von Ammoniak oder Aminen auf die Umsetzungsproducte von Bleirhodanid mit Chlorkohlensäureestern, die *Carboxalkylthiocarbimide* (S. 497) (C. 1901 II, 211).

Pseudothio- oder -sulfhydantoïn $NH{:}C<\begin{matrix}NH-CO\\S-\dot{C}H_2\end{matrix}$, entsteht aus Sulfoharnstoff und Monochloressigsäure (A. **166**, 383; B. **31**, 137) und wurde früher für das wahre Thiohydantoïn $CS<\begin{matrix}NH.CO\\NH.\dot{C}H_2\end{matrix}$ gehalten. Allein seine Bildung aus Thioglycolsäure (S. 403) und Cyanamid, sowie seine Spaltung beim Erhitzen mit Barytwasser in *Thioglycolsäure* und Dicyandiamid beweisen, dass ein Pseudosulfoharnstoff-Abkömmling vorliegt, der den in den *Thiazolderivaten* vorkommenden Ring (S. 495) enthält (B. **12**, 1385, 1588). Aehnliche Thiazolderivate entstehen, wenn man die Monochloressigsäure durch α-Brompropionsäure, Brommaleïnsäure und andere α-halogensubstituirte Carbonsäuren ersetzt, aber auch aus ungesättigten Säuren wie Citraconsäure durch Addition von Thioharnstoff (C. 1897 I, 853).

Das Pseudosulfhydantoïn krystallisirt in langen, gegen 200° sich zersetzenden Nadeln. Beim Kochen mit Säuren wird es unter Abspaltung von NH_3 in die sog. *Senfölessigsäure* $CO<\begin{matrix}NH-CO\\S-\dot{C}H_2\end{matrix}$ umgewandelt (S. 494).

Alkyloxythioharnstoffe entstehen durch Einwirkung von wasserfreiem Hydroxylamin und β-Alkylhydroxylaminen in aetherischer Lösung auf aetherische Lösungen von Senfölen. Die Monoalkyloxythioharnstoffe zerfallen leicht in Schwefel und Alkylharnstoff (vgl. dagegen Phenylhydroxylthioharnstoff Bd. II), die Dialkyloxythioharnstoffe sind beständig: **Aethyloxythioharnstoff**

$C_2H_5.NH.CSNHOH$, F. 109°, s-**Diaethyloxythioharnstoff** $C_2H_5NH.CS.N(C_2H_5)OH$, F. 81° (A. **298**, 117).

Hydrazinabkömmlinge der Thiokohlensäure.

Dithiocarbazinsaures Diammonium $NH_2.NH.CSSNH_3.NH_2$, F. 124° entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf CS_2 (B. **29**, R. 233). **Hydrazothiocarbonamid**, $H_2N.CS.NH.NH.CO.NH_2$, schmilzt bei 218—220° unter Zers. Es entsteht aus Thiosemicarbazidchlorhydrat und Kaliumcyanat (B. **29**, 2508) und geht mit conc. Salzsäure gekocht in **Thiourazol** $\begin{matrix}NH.CS\\NH.CO\end{matrix}>NH$, F. 177°, über. **Hydrazodicarbonthiamid** $NH_2CS.NH.NH.CS.NH_2$, F. 214°, entsteht durch Kochen einer Lösung von Hydrazinsulfat und Rhodanammon (B. **26**, 2877), daneben entsteht

Thiosemicarbazid $NH_2.NH.CS.NH_2$, F. 181°; das Thiosemicarbazid bildet, analog dem Semicarbazid (S. 472), mit Aldehyden und Ketonen leicht Thiosemicarbazone: $RCH{:}NNHCSNH_2$, $R_2C{:}NNHCSNH_2$, welche zur Isolirung der Aldehyde und Ketone deshalb besonders geeignet sind, weil sie mit Silber-, Quecksilber- und Kupfersalzen schwerlösliche Niederschläge geben (B. **35**, 2049). **Methylthiosemicarbazid** $CH_3NH.CSNHNH_2$, F. 137°, und **Dimethylthiosemicarbazid** $CH_3.NH.CSNH.NHCH_3$, F. 138°, bilden sich aus Methylsenföl, Hydrazin und Methylhydrazin (B. **29**, 2920). **Hydrazodicarbonthioallylamid** $C_3H_5NH.CSNH.NH.CSNHC_3H_5$ (B. **29**, 859). **Formylmethylthiosemicarbazid** $CH_3NH.\overset{NH.NH}{\overset{|}{C}}{:}S\,CHO$, F. 167°, liefert mit Acetylchlorid **Methylimidothiobiazolin** $CH_3N{:}\overset{NH-N}{\overset{|}{C}}-S-CH$, F. 245° (B. **27**, 622).

Dithiourazol $\begin{matrix}NH-CS\\NH-CS\end{matrix}>NH$ schmilzt gegen 245° unter Zersetzung und wird aus Hydrazodicarbonthiamid durch Erhitzen mit Salzsäure neben dem Chlorhydrat des **Imidothiourazols** $\begin{matrix}NH.CS\\NH.C(NH)\end{matrix}>NH$ gewonnen (B. **28**, 949).

Guanidin und seine Abkömmlinge.

In den nächsten genetischen Beziehungen zu Orthokohlensäurecester, Harnstoff und Sulfoharnstoff einerseits und zu Cyanamid andrerseits steht das Guanidin (S. 450). Eine Reihe von Reactionen verknüpfen die genannten Kohlensäure-Abkömmlinge miteinander. Das Guanidin gehört zu den Amidinen und kann als Amidin der Amidokohlensäure aufgefasst werden:

$NH_2.C\begin{matrix}NH_2\\O\end{matrix}$	$NH_2.C\begin{matrix}NH_2\\S\end{matrix}$	$NH_2.C\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$
Harnstoff	Sulfoharnstoff	Guanidin.

Die Pseudoformen von Harnstoff und Thioharnstoff:

$HO.C\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$	$HS.C\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}$
(Pseudoharnstoff)	(Pseudosulfoharnstoff)

die in Form verschiedener Abkömmlinge bekannt geworden sind, stellen die Amidine von Kohlensäure und Thiokohlensäure dar.

Guanidin $NH{:}C(NH_2)_2$ ist zuerst 1861 von A. Strecker durch Oxydation von *Guanin* (s. d.) — einer mit der Harnsäure nahe verwandten, in Guano vorkommenden Verbindung — mit Salzsäure und Kaliumchlorat erhalten worden. Es findet sich im Wickensamen und in dem Zuckerrübensaft (B. **29**, 2651). Es ist ferner wichtig als Grundkörper, von dem sich das Kreatin ableitet. Künstlich entsteht es 1. durch Erhitzen von Jodcyan mit NH_3 oder *Cyanamid* (S. 497) mit Salmiak in alkoholischer Lösung bei 100°, ähnlich wie sich aus Blausäure Formamidin (S. 268) bildet:

$$NH_2.C{\equiv}N + NH_3.HCl = H_2NC\begin{matrix}NH_2.HCl\\ \diagdown NH\end{matrix}$$

2. Wird es durch Erhitzen von *Chlorpikrin* (S. 454) oder 3. *Orthokohlensäureester* mit Ammoniak erhalten:

$$CCl_3NO_2 + 3NH_3 = NH_2C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown NH\end{matrix} + 3HCl + NO_2H$$

$$C(OC_2H_5)_4 + 3NH_3 = NH_2C\begin{matrix}NH_2\\ \diagdown NH\end{matrix} + 4C_2H_5OH.$$

4. Man gewinnt das Guanidin am leichtesten aus seinem Rhodansalz, welches durch längeres Erhitzen von Rhodanammonium auf 180—190° erhalten wird und durch weitere Umwandlung des zunächst gebildeten Thioharnstoffs entsteht (B. **7**, 92).

$$2CNSNH_4 = 2\,\begin{matrix}H_2N\\ H_2N\end{matrix}\!>\!CS = \begin{matrix}H_2N\\ H_2N\end{matrix}\!>\!C{:}NH.CNSH + H_2S.$$

Das Guanidin bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Durch Barytwasser wird es in Harnstoff umgewandelt. Fettsaure Guanidinsalze geben beim Erhitzen *Guanamine*, die den Cyanurring enthalten und bei den Cyanurverbindungen (S. 500) abgehandelt werden.

Salze. Das Guanidin ist eine starke Base, die an der Luft Kohlensäure absorbirt und mit einem Aeq. der Säuren krystallinische Salze bildet. Das Nitrat $CN_3H_5.NO_3H$ bildet grosse, in Wasser schwer lösliche Blätter. Das HCl-Salz $CN_3H_5.HCl$ gibt ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz. Das Carbonat $(CN_3H_5)_2.CO_3H_2$ bildet quadratische Säulen und reagirt alkalisch. Das Rhodansalz $CN_3H_5.HSCN$ krystallisirt in grossen Blättern, die bei 118° schmelzen. **Guanidinsilber** $C_3H_5N_3Ag_2 + H_2O$ (A. **302**, 33).

Alkylguanidine entstehen 1. beim Erhitzen von Cyanamid mit den Chlorhydraten primärer Amine, z. B. mit $CH_3NH_2.HCl$: **Methylguanidin**; 2. beim Kochen sym. Dialkylthioharnstoffe (S. 478) mit einer alkoholischen Aethylaminlösung und Quecksilberoxyd (B. **2**, 601): **Triaethylguanidin**. Umgekehrt wird in den alkylirten Guanidinen beim Erhitzen mit CS_2 die NH-Gruppe durch S ersetzt unter Bildung von *Thioharnstoffen* (S. 477).

Guaneïde der Oxysäuren. Die den Ureïden der Glycolsäure, der *Hydantoïnsäure* und dem *Hydantoïn* entsprechenden Guanidin-

abkömmlinge sind bekannt. Es gehören zu ihnen die ihrer physiologischen Bedeutung wegen wichtigen Verbindungen Kreatin und Kreatinin.

Glycocyamin, *Guanidin-essigsäure* $NH{=}C{<}^{NH_2}_{NHCH_2CO_2H}$, entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll:

$$CN.NH_2 + NH_2CH_2CO_2H = NH{:}C{<}^{NH_2}_{NHCH_2COOH}.$$

Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heissem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich und bildet sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze.

β-Guanidinpropionsäure, *Alakreatin* $CN_3H_4.CH_2CH_2CO_2H$, Krystalle, die sich gegen 205° zersetzen. **α-Guanidinpropionsäure** schmilzt gegen 180°.

Glycocyamidin, *Glycolylguanidin* $NH{=}C{<}^{NHCO}_{NHCH_2}$, steht zum Glycocyamin in derselben Beziehung wie Hydantoïn zu Hydantoïnsäure:

$CO{<}^{NH_2}_{NHCH_2CO_2H}$	$CO{<}^{NHCO}_{NHCH_2}$	$NH{=}C{<}^{NH_2}_{NHCH_2CO_2H}$	$NH{=}C{<}^{NHCO}_{NHCH_2}$
Hydantoïnsäure	Hydantoïn	Glycocyamin	Glycocyamidin.

Das Glycocyamidin entsteht beim Erhitzen von Glycocyaminchlorhydrat auf 160°.

Kreatin, *Methylglycocyamin, Methylguanidinessigsäure* $NH{:}C{<}^{NH_2}_{N(CH_3)CH_2COOH}$ wurde 1834 von Chevreul in der Fleischbrühe (κρέας Fleisch) entdeckt, aber erst 1847 von Liebig in seiner klassischen Arbeit: „Ueber die Bestandtheile der Flüssigkeiten des Fleisches" eingehender untersucht (A. **62**, 257). Es findet sich namentlich im Muskelsaft und kann aus dem Fleischextract dargestellt werden. Synthetisch wurde das Kreatin von J. Volhard 1869 durch Vereinigung von *Sarkosin* (S. 413) mit Cyanamid gewonnen:

$$CN.NH_2 + NH(CH_3).CH_2CO_2H = NH{:}C{<}^{NH_2}_{N(CH_3)CH_2COOH}.$$

Das Kreatin krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in glänzenden Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren. Es reagirt neutral, schmeckt schwach bitter und löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Alkohol ist es sehr schwer löslich. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze.

1. Beim Erwärmen mit Säuren geht es unter Ausscheidung von Wasser in Kreatinin über. 2. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Harnstoff und Sarkosin:

$$NH{:}C{<}^{NH_2}_{N(CH_3).CH_2CO_2H.} + H_2O = CO{<}^{NH_2}_{NH_2} + NH(CH_3)CH_2CO_2H.$$

Zugleich entsteht hierbei unter Entwicklung von Ammoniak Methylhydantoïn. 3. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt das Kreatin in Methylguanidin

und Oxalsäure. 4. Mit Essigsäureanhydrid geht es in **Diacetylkreatin** $NH{:}C{<}^{NHCOCH_3}_{N(CH_3).CH_2.CO.OCOCH_3}$, F. 165°, über (A. **284**, 51).

Kreatinin, *Methylglycocyamidin* $NH{=}C{<}^{NH---CO}_{N(CH_3)CH_2}$, findet sich fast stets im Harn (gegen 0,25 pct.) und entsteht leicht aus Kreatin beim Eindampfen der wässerigen Lösung, namentlich bei Gegenwart von Säuren. Es krystallisirt in rhombischen Prismen und ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich als Kreatin. Es ist eine starke Base, welche Ammoniak aus Ammoniumsalzen ausscheidet, und mit Säuren gut krystallisirende Salze bildet. Auch mit einigen Salzen geht es Verbindungen ein. Besonders characteristisch ist die Verbindung mit Zinkchlorid $(C_4H_7N_3O)_2.ZnCl_2$, welche aus Kreatininlösungen durch Zinkchlorid als schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt wird.

1. Durch Einwirkung von Basen geht das Kreatinin unter Wasseraufnahme leicht wieder in Kreatin über. 2. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt es in Methylhydantoïn und Ammoniak:

$$NH{:}C{<}^{NH---CO}_{N(CH_3)---CH_2} + H_2O = CO{<}^{NH---CO}_{N(CH_3)---CH_2} + NH_3.$$

Beim Kochen mit Quecksilberoxyd zerfällt es gleich dem Kreatin in Methylguanidin und Oxalsäure.

Erhitzt man Kreatinin mit alkoholischem Aethyljodid, so entsteht das Ammoniumjodid des Aethylkreatinins $C_4H_7(C_2H_5)N_3OJ$, welches durch Silberoxyd in die Ammoniumbase $C_4H_7(C_2H_5)N_3O.OH$ übergeführt wird.

Guaneïde der Kohlensäure. Abkömmlinge des nicht bekannten und wohl nicht existenzfähigen Guaneïds der Kohlensäure sind: das Guanolin, der Guanylharnstoff, das Biguanid und wahrscheinlich das Dicyandiamid, die dem *Allophansäureester* (S. 471), dem *Biuret* (471), beziehungsweise dem *Cyanharnstoff* (S. 471) entsprechen:

$CO{<}^{NH_2}_{NHCO_2C_2H_5}$	$CO{<}^{NH_2}_{NH.CO.NH_2}$		$CO{<}^{NH_2}_{NHCN}$
Allophansäureester	Biuret		Cyanharnstoff
$NH{:}C{<}^{NH_2}_{NHCO_2C_2H_5}$	$NH{:}C{<}^{NH_2}_{NH.CO.NH_2}$	$NH{:}C{<}^{NH_2}_{NHC[NH]NH_2}$	$NH{:}C{<}^{NH_2}_{NH.CN}$
Guanolin	Guanylharnstoff	Biguanid	Dicyandiamid (?)

Guanolin, *Guanidokohlensäureester* $NH{:}C{<}^{NH_2}_{NHCO_2C_2H_5} + {}^1/_2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 114°. Es entsteht aus dem Einwirkungsproduct von Chlorkohlensäureester auf Guanidin, dem bei 162° schmelzenden **Guanidodikohlensäurediaethylester** $NH{:}C{<}^{NHCO_2C_2H_5}_{NHCO_2C_2H_5}$ mit alkoholischem Ammoniak (B. **7**, 1588).

Guanylharnstoff, *Dicyandiamidin* $NH{:}C{<}^{NH_2}_{NHCONH_2}$ ist ein krystallinischer, stark basischer Körper, der 1. durch Einwirkung verdünnter Säuren auf sein Nitril, das Dicyandiamid, oder auf Cyanamid selbst, 2. durch Schmelzen eines Guanidinsalzes mit Harnstoff (B. **7**, 446), 3. aus Harnstoff durch Erhitzen mit Benzolsulfochlorid als benzolsulfosaures Salz (C. 1901 I, 885) erhalten wird.

Er bildet eine characteristische rothe Kupferverbindung. Beim Erwärmen mit Barytwasser zerfällt er in Harnstoff, CO_2 und $2NH_3$ (B. **20**, 68).

Biguanid, *Guanylguanidin* $NH{:}C{<}^{NH_2}_{NHC(NH)NH_2}$ entsteht 1. aus Guanidinchlorhydrat durch Erhitzen auf 180—185°, 2. aus Cyanguanidin durch Erhitzen mit Salmiak. Es ist eine stark alkalische Base, die eine charakteristische rothe Kupferverbindung bildet. Mit Chloroform und Alkalilauge geht es in *Formoguanamin* über.

Dicyandiamid, *Param*, *Cyanguanidin* $NH{:}C{<}^{NH_2}_{NH.CN}$, F. 205°, entsteht durch Polymerisation bei längerem Stehen oder beim Eindampfen einer Cyanamidlösung. Mit Ammoniak geht es in Biguanid, mit verdünnten Säuren in Guanylharnstoff über. Man schrieb dieser Verbindung früher die Formel $NH_2C{<}^{N}_{N}{>}C.NH_2$ oder $NH{:}C{<}^{NH}_{NH}{>}C{:}NH$ zu. Sein Verhalten gegen Piperidin, mit dem es in einen *Biguanid*abkömmling übergeht, befürwortet die Cyanamidinformel (B. **24**, 899; **25**, 525); ebenso sein Verhalten gegen Hydrazinchlorhydrat, mit dem es beim Erhitzen in alkoholischer Lösung **Guanazol** $NH{:}C{<}^{NH.NH}_{NH.C{:}NH}$, F. 206°, liefert (B. **27**, R. 583).

Nitroguanidin und seine Umwandlungsproducte.

Das Nitroguanidin ist das Ausgangsmaterial für die Gewinnung einer Reihe merkwürdiger Guanidin- und Harnstoffabkömmlinge (Thiele, A. **270**, 1; **278**, 133; B. **26**, 2598, 2645).

Nitroguanidin $NH{:}C{<}^{NHNO_2}_{NH_2}$, F. 230°, entsteht beim Behandeln von Guanidin mit Salpeter-Schwefelsäure. In kaltem Wasser ist es schwer löslich; leichter löst es sich in heissem Wasser, reichlich seines schwach sauren Charakters halber in Alkalien.

Nitrosoguanidin $NH{:}C{<}^{NHNO}_{NH_2}$ (?) entsteht aus Nitroguanidin durch Reduction mit Zinkstaub und Schwefelsäure. Es bildet gelbe Nadeln, die bei 160—165° verpuffen.

Amidoguanidin $NH{:}C{<}^{NHNH_2}_{NH_2}$ bildet sich bei der Reduction von Nitro- und Nitrosoguanidin mit Zinkstaub in Essigsäure und lässt sich in Form seines schwer löslichen Bicarbonates abscheiden (A. **302**, 333). Kocht man das in reinem Zustande leicht zersetzliche Amidoguanidin mit Säuren, dann zerfällt es unter vorübergehender Bildung von Semicarbazid (S. 472) in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin, das man auf diesem Wege bequem bereiten kann:

$$NH{:}C{<}^{NHNH_2}_{NH_2} \xrightarrow{H_2O} \left(CO{<}^{NHNH_2}_{NH_2}\right) \xrightarrow{H_2O} CO_2 + {}^{NH_2NH_2}_{NH_3}.$$

Mit Dextrose, Galactose, Milchzucker und vielen anderen Aldehyden und Ketonen verbindet sich das Amidoguanidin zu gut krystallisirenden Verbindungen (B. **28**, 2613). Glyoxal und α-Diketone geben mit Amidoguanidin unter Wasseraustritt Bisguanidinderivate z. B. **Diacetylbisguanidin** $N_2H_3C.NH.N{:}C.CH_3$ $N_2H_3C.NH.N{:}C.CH_3$ (A. **302**, 275).

Amidotriazol $NH_2.C<^{NH-N}_{N-CH}$, F. 159° und **Amidomethyltriazol** $NH_2C<^{NH-N}_{N-C.CH_3}$ (?), F. 148°, entsteht aus Formyl- und Acetylamidoguanidinnitrat mit Soda (A. **303**, 33). Vgl. auch oben Guanazol.

Azodicarbondiamidin $^{NH_2}_{NH}>C-N=N-C<^{NH_2}_{NH}$ entsteht als Nitrat durch Oxydation von Amidoguanidinnitrat mit MnO_4K. Das Azonitrat bildet ein gelbes, schwer lösliches, bei 180—184° verpuffendes Krystallpulver, das beim Kochen mit Wasser in Azodicarbonamid (S. 473) übergeht.

Hydrazodicarbonamidin $^{NH_2}_{NH}>C-NH-NH-C<^{NH_2}_{NH}$ entsteht als Nitrat durch Reduction des Azodicarbonamidinnitrats mit H_2S.

Diazoguanidinnitrat $NH:C<^{NHN=N-NO_3}_{NH_2}$, F. 129°, farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlösliche Krystalle. Es wird durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die salpetersaure Lösung von Amidoguanidinnitrat erhalten. Durch Natronlauge wird es in *Cyanamid* und Stickstoffwasserstoffsäure, durch Säuren ausserdem zum Theil in die bei 203° schmelzende *Amidotetrazotsäure* umgewandelt, die mit ihren Umwandlungsproducten im Bd. II im Anschluss an das Tetrazol abgehandelt ist.

$$CNNH_2 + HN<^{N}_{N} \xleftarrow{NO_2H-} NH:C<^{NH-N=N-NO_3}_{NH_2} \xrightarrow{-NO_2H} NH_2C<^{N-N}_{NH-N}$$

Amidotetrazotsäure.

Diazoguanidincyanid, *Triazendicarbonsäureamid*, *Aminoiminomethylcyantriazen* $^{NH_2}_{NH}>C-NH-N=N.CN$ aus Diazoguanidinnitrat und Cyankalium, ist die einzige bekannte aliphatische Diazoamidoverbindung. Das aus dem Nitril erhaltene Amid addirt Bisulfit und geht in ein Triazan- oder Prozanderivat über, in das Natriumsalz der **Triazandicarbonsäureamidinamidsulfosäure** $^{NH_2}_{NH}>C.NH.N<^{NH.CO.NH_2}_{SO_3Na}$ (A. **305**, 64, 80).

Azotetrazol $^{N-N}_{N-NH}>C-N=N-C<^{N-N}_{NH-N}$ entsteht durch Oxydation von Amidotetrazotsäure mit Kaliumpermanganat (A. **303**, 57).

Isocyantetrabromid oder *Tetrabromformalazin* $Br_2C=N-N=CBr_2$, F. 42°, bildet sich bei der Behandlung von Hydrazotetrazol, dem Reductionsproduct von Azotetrazol mit Brom (B. **26**, 2645). Mit Alkalien scheint das Isocyantetrabromid: Isocyanoxyd $CO=N-N=CO$ (?) oder ein Polymeres zu liefern; ist ein oxydirbarer Körper wie Alkohol zugegen, so scheint Isocyan: $C=N-N=C$ (?) aufzutreten, ein stark nach Isonitril riechender Körper. Mit Natriummethylat geht Isocyantetrabromid in **Azimethylcarbonat** $(CH_3O)_2C=N-N=C(OCH_3)_2$ über (A. **303**, 71).

Die Nitrile und Imide der Kohlensäure und Thiokohlensäure.

In nächstem systematischem und genetischem Zusammenhang mit der *Carbaminsäure*, der *Thiocarbaminsäure*, dem *Harnstoffchlorid* und dem *Harnstoff* sowie dem *Thioharnstoff* stehen die Nitrile: Cyansäure, Thiocyansäure, Chlorcyan und Cyanamid:

NH_2COOH	NH_2COSH	NH_2COCl	NH_2CONH_2	NH_2CSNH_2
Carbaminsäure	Thiocarbaminsäure	Harnstoffchlorid	Harnstoff	Thioharnstoff
$N{\equiv}C.OH$	$N{\equiv}C.SH$	$N{\equiv}CCl$		$N{\equiv}C{-}NH_2$
Cyansäure	Thiocyansäure	Chlorcyan		Cyanamid

Den empirischen Formeln der Cyansäure CNOH, der Thiocyansäure CNSH und des Cyanamids CN_2H_2 entspricht noch je eine andere Structurformel:

$HN{=}C{=}O$	$HN{=}CS$	$NH{=}C{=}NH$
Isocyansäure, Carbimid	Isothiocyansäure, Thiocarbimid	Carbodiimid.

Es sind in der That Alkylabkömmlinge bekannt, die den beiden Formeln für jede dieser Substanzen entsprechen und von denen die Isothiocyansäureester oder **Senföle** hervorzuheben sind. Die Constitution der freien Cyansäure und des Cyanamids ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, während man der Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure allgemein die normale Formel $N{\equiv}C{-}SH$ zuschreibt.

Besonders bemerkenswerth ist die ausserordentliche Neigung der Cyansäure und des Cyanamides zur Polymerisation. Nach Erfahrungen bei anderen Körperklassen spricht dies für eine möglichst unsymmetrische Constitution, also für die normalen Cyanformeln der sich polymerisirenden Verbindungen. Je unsymmetrischer ungesättigte Verbindungen gebaut sind, um so grösser ist ihre Neigung, sich zu symmetrischer gebauten, meist ringförmigen Atomgebilden zu polymerisiren.

Im Anschluss an die einfachen Abkömmlinge der Cyansäure werden die zugehörigen trimolecularen Polymeren abgehandelt.

Zahlreiche Verbindungen, welche die Cyangruppe enthalten, sind in anderen Abschnitten als Nitrile von Carbonsäuren (S. 306), Oxy- und Ketoncarbonsäuren (S. 406, 433) beschrieben. Die einfachste Verbindung, der *Cyanwasserstoff* oder die *Blausäure* (S. 262) ist bei der Ameisensäure abgehandelt. Zu der Blausäure verhält sich die Cyansäure wie die Kohlensäure zu der Ameisensäure.

Sauerstoffverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Cyansäure $N{\equiv}C.OH$, isomer mit der Knallsäure oder dem Carbyloxim (S. 273), wird durch Erhitzen der polymeren Cyanursäure gewonnen, indem man die übergehenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage condensirt. Sie ist nur unter 0° beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagirt und sehr stechend nach Eisessig riecht;

auf der Haut erzeugt sie Blasen. Die wässerige Lösung zersetzt sich über 0° rasch in Kohlendioxyd und Ammoniak: $CNOH + H_2O = CO_2 + NH_3$. Bei 0° wandelt sich die flüssige Cyansäure ziemlich rasch in das polymere Cyamelid um, eine weisse porzellanartige Masse, welche in Wasser unlöslich ist und beim Destilliren wieder in Cyansäure übergeht. Ueber 0° erfolgt die Umwandlung von flüssiger Cyansäure in Cyamelid (neben Cyanursäure, C. 1902 I, 526) unter explosionsartigem Aufkochen (vgl. Formaldehyd S. 220). In Alkoholen löst sich die Cyansäure zu Allophansäureestern (S. 470).

Kaliumcyanat, *gewöhnliches cyansaures Kalium*, auch *Kaliumisocyanat* genannt N:C.OK oder O:C:NK entsteht durch Oxydation von Cyankalium (S. 266) an der Luft oder mittelst eines Oxydationsmittels wie Bleioxyd, Mennige, Kaliumpermanganat oder Natriumhypochlorit (B. **26**, R. 779). Am bequemsten erhitzt man kleine Portionen (3—5 g) eines innigen Gemenges von 100 Th. Ferrocyankalium und 75 Th. Kaliumdichromat in einer eisernen Schale, wobei sich kein NH_3 entwickeln darf (B. **26**, 2438). Es entsteht auch beim Einleiten von Dicyan oder Cyanchlorid in Kalilauge (B. **23**, 2201). Es krystallisirt in glänzenden, dem Kaliumchlorat ähnlichen Blättchen oder in quadratischen Tafeln (B. **27**, 837) und löst sich leicht in kaltem Wasser, schwieriger in heissem Alkohol. In wässeriger Lösung zersetzt es sich rasch in Ammoniak und Kaliumcarbonat.

In den wässerigen Lösungen der Salze der Schwermetalle bringt Kaliumcyanat Niederschläge der entsprechenden Metallcyanate hervor, das Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulsalz sind weiss, das Kupferoxydulsalz ist grün gefärbt. Die Umsetzungen des Kaliumsalzes mit Aethylsulfat und des Silbersalzes mit Jodaethyl zu Estern der Isocyansäure befürworten die Formeln O:C:NK und O:C:NAg.

Ammoniumcyanat $CN.O.NH_4$ oder $CO:N(NH_4)$ bildet sich beim Zusammentreten von Cyansäuredämpfen mit trockenem Ammoniak oder beim Vermischen aetherischer Lösungen von Cyansäure und Ammoniak (C. 1900 I, 107). Durch Kalilauge wird es in Kaliumisocyanat und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen des trockenen Salzes auf 60° oder beim Eindampfen der wässerigen Lösung geht es in den isomeren *Harnstoff* (S. 463) über. In gleicher Weise verwandeln sich die cyansauren Salze der primären und secundären Amine in alkylirte Harnstoffe, während die Salze der tertiären Amine unverändert bleiben.

Ester der normalen Cyansäure (*Cyanaetholine*), sind noch nicht bekannt (A. **287**, 310). Bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholate in alkoholischer Lösung entstehen Imidokohlensäureaether (S. 472).

Isocyansäureester, Alkylcarbimide oder Alkylcyanate wurden 1848 von Würtz 1. durch Destillation von alkylschwefelsauren Alkalisalzen mit Kaliumcyanat zuerst erhalten:

$$SO_4K(C_2H_5) + CO{:}NK = CO{:}N.C_2H_5 + SO_4K_2.$$

Zugleich entstehen hierbei durch Polymerisation in grösserer Menge Ester der Isocyanursäure. 2. Die Isocyansäureester bilden sich ferner bei der Oxydation der Carbylamine (S. 272) mit Quecksilberoxyd, ähnlich wie CO in CO_2 übergeht:

$$C_2H_5.NC + O = C_2H_5N{:}CO;$$

und 3. durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf Alkyljodide bei niederer Temperatur:

$$C_2H_5J + CO{:}NAg = CO{:}N.C_2H_5 + AgJ.$$

Die Isocyansäureester sind flüchtige, unzersetzt siedende Flüssigkeiten von sehr unangenehm stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. In Aether sind sie unzersetzt löslich. Beim Aufbewahren verwandeln sie sich ziemlich rasch in die polymeren Isocyanursäureester.

Isocyansäuremethylester, *Methylisocyanat*, *Methylcarbimid* $CO{=}N.CH_3$, Kp. 44°. **Isocyansäureaethylester**, Kp. 60°. **Isocyansäureallylester** $CON.C_3H_5$, Kp. 82°.

Umwandlungen. Aus den Reactionen der Isocyansäureester folgt, dass in ihnen die Alkylgruppen mit Stickstoff verbunden sind, sie sind Carbimidderivate:

1. Beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzen sie sich in Kaliumcarbonat und primäre Aminbasen, die auf diesem Weg von Würtz entdeckt wurden (S. 184).

2. Aehnlich wirken auch wässerige Säuren:

$$CO{:}N.C_2H_5 + H_2O + HCl = CO_2 + C_2H_5.NH_2.HCl.$$

3. Mit Ammoniak und den Aminen bilden sie alkylirte Harnstoffe (S. 465). 4. Mit Wasser zersetzen sie sich sogleich in CO_2 und dialkylirte Harnstoffe; es bilden sich hierbei zunächst unter Entwicklung von CO_2 Amine, die dann mit überschüssigem Isocyansäureester zu *dialkylirten Harnstoffen* (S. 466) zusammentreten. 5. Mit Fettsäuren gehen sie unter CO_2-Entwicklung in alkylirte primäre Säureamide (S. 304), mit 6. Säureanhydriden in alkylirte secundäre Säureamide (S. 304) über.

7. Mit Alkoholen bilden die Isocyansäureester *Alkylcarbaminsäureester* (S. 461). 8. Als Derivate des Ammoniaks vermögen sich die Isocyansäureester unmittelbar mit Halogenwasserstoffsäuren zu verbinden, dabei entstehen *Harnstoffchloride* (S. 462), aus denen durch Destillation mit Kalk wieder die Isocyansäureester abgeschieden werden können:

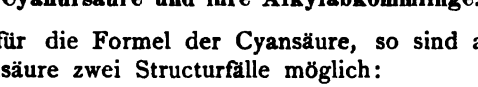
$$CONC_2H_5 \xrightarrow{HCl} Cl.CONHC_2H_5.$$

Acetylisocyanat $CONCOCH_3$, Kp. gegen 80°, wird durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber (S. 274) erhalten. Für die Auffassung

als Acetylisocyanat sprechen die Umwandlungen mit Alkohol und Ammoniak zu Acetylurethan (S. 461) bezw. Monacetylharnstoff (S. 468) (B. **23**, 3510).

Cyanursäure und ihre Alkylabkömmlinge.

Wie für die Formel der Cyansäure, so sind auch für die der Tricyansäure zwei Structurfälle möglich:



Normale Cyanursäure — Isocyanursäure oder Tricarbimid.

Die gewöhnliche Cyanursäure ist wahrscheinlich nach der Formel 1 constituirt, da durch Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, wie auch von Alkyljodiden auf gew. cyanursaures Silber Ester der normalen Cyanursäure gebildet werden (S. 490). Die Isocyanursäure (nach der Formel 2) ist in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Verseifen der Isocyanursäureester (S. 490), die nach der Carbimidformel 2 constituirt sind, wird stets gew. Cyanursäure erhalten (B. **20**, 1056).

Cyanursäure $\begin{matrix} HO.C:N\text{——}C.OH \\ \dot{N}:C(OH).\dot{N} \end{matrix}$ wurde bereits von Scheele bei der trockenen Destillation der Harnsäure beobachtet. Sie entsteht 1. aus Tricyanchlorid $C_3N_3Cl_3$ oder Tricyanbromid (B. **16**, 2893) beim Erhitzen mit Wasser auf 120–130° oder mit Alkalien. 2. Fügt man zu der Lösung von cyansaurem Kalium verdünnte Essigsäure, so scheidet sich allmählich primäres cyanursaures Kalium $C_3N_3O_3H_2K$ ab, aus welchem durch Mineralsäuren Cyanursäure dargestellt werden kann. 3. Ferner bildet sich Cyanursäure a) beim Erhitzen von Harnstoff, sowie b) von Carbonyldiharnstoff (S. 471), c) beim Leiten von Chlor über Harnstoff bei 130—140°, d) durch Erhitzen von Harnstoff mit einer Lösung von Phosgen in Toluol auf 190—230° (B. **29**, R. 866).

a) $3CO(NH_2)_2 = C_3O_3N_3H_3 + 3NH_3$

b) $NH_2CONH.CO.NHCONH_2 = C_3O_3N_3H_3 + NH_3$

c) $3Cl + 3CO(NH_2)_2 = C_3O_3N_3H_3 + 2NH_4Cl + HCl + N$

d) $3COCl_2 + 3CO(NH_2)_2 = 2C_3O_3N_3H_3 + 6HCl.$

Der Beweis für die symmetrische Structur der Cyanursäure wurde dadurch erbracht, dass bei aufeinander folgendem Ersatz der drei Chloratome des der Cyanursäure entsprechenden Cyanursäurechlorides durch die Amido-, Methylamido- und Aethylamidogruppe stets dasselbe Endproduct $C_3H_3(NH_2)(NHCH_3)(NH.C_2H_5)$ entsteht, einerlei in welcher Reihenfolge die drei Gruppen eingeführt werden (B. **32**, 692).

Die Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3 + 2H_2O$ krystallisirt aus Wasser in grossen, rhombischen Prismen. Sie löst sich in 400 Th. kalten Wassers, sehr leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Bei der Destillation zerfällt sie in Cyansäure. Mit PCl_5 geht sie in Tricyanchlorid über.

Besonders charakteristisch ist das Trinatriumsalz sowie ein amethystfarbenes Cuprammoniumsalz der dreibasischen Cyanursäure.

Normale Cyanursäureester entstehen 1. durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholate. 2. Leichter gewinnt man sie durch Einwirkung von Cyanurchlorid oder -bromid auf Natriumalkoholate (B. **18**, 3263; **19**, 2063). 3. Ferner entstehen die normalen Cyanursäureester durch Einwirkung von Alkyljodiden auf Silbercyanurat $C_3N_3(OAg)_3$ bei 100°.

Cyanursäuremethylester, F. 135°, Kp. 263°. **Cyanursäureaethylester**, F. 29°, Kp. 275°.

Durch Erwärmen mit Alkalien werden die normalen Cyanursäureester in Cyanursäure und Alkohol gespalten. Sie addiren 6 Atome Br. PCl_5 führt sie in Cyanurchlorid über. Beim Kochen verwandeln sie sich allmählich in Isocyanursäureester.

Durch partielles Verseifen der normalen Cyanursäureester mit Alkalien oder Barytwasser entstehen normale Dialkylcyanursäuren, welche sich beim Erhitzen in Dialkylisocyanursäuren umlagern (B. **19**, 2067):

Dimethylcyanursäure $C_3N_3(OCH_3)_2OH$, F. 160—180°, gibt **Dimethylisocyanursäure**, F. 222°.

Cyanurtriacetat $C_3N_3(OCOCH_3)_3$, schmilzt unter Zersetzung bei 170° und entsteht aus Silbercyanurat und Acetylchlorid.

Isocyanursäureester, *Tricarbimidester* $C_3O_3(NR)_3$, entstehen 1. neben den Isocyansäureestern bei deren Darstellung durch Destillation von cyansaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen (S. 488). 2. Ferner entstehen sie leicht durch moleculare Umlagerung der isomeren Cyanursäureester beim Erhitzen, und werden daher neben den letzteren oder an Stelle derselben bei energischen Reactionen gebildet, so beim Destilliren von cyanursaurem Kalium mit aetherschwefelsauren Salzen oder von cyanursaurem Silber mit Alkyljodiden (s. o.). Die Isocyanursäureester sind krystallinische, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Körper, die unzersetzt destilliren. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen sie, ähnlich den Isocyansäureestern in Carbonat und primäre Amine:

$$C_3O_3(N.CH_3)_3 + 6KOH = 3CO_3K_2 + 3NH_2.CH_3.$$

Isocyanursäure-methylester, *Trimethylcarbimid* $C_3O_3(NCH_3)_3$, F. 176°, Kp. 296°. **Isocyanursäureaethylester**, F. 95°, Kp. 276°, mit Wasserdampf flüchtig.

Dialkylisocyanursäuren s. o. bei Dimethylcyanursäure.

Halogenverbindungen des Cyans und ihre Polymeren.

Die Halogenverbindungen des Cyans entstehen durch Einwirkung der Halogene auf Metallcyanide, wie Quecksilbercyanid, und auf wässerige Blausäure. Das Chlorid und das Bromid vermögen sich zu

Tricyaniden zu condensiren, in denen die Tricyangruppe C_3N_3 = anzunehmen ist, das Radical der Cyanursäure.

Die Cyanhalogene können wegen ihrer Beziehungen zur Cyansäure bezw. Cyanursäure einerseits zur Blausäure und deren Salzen, andrerseits entweder als Halogenidanhydride der norm. Cyansäure oder als Halogenylimide des Kohlenoxyds aufgefasst werden z. B.:

C:NH	C:NCl oder ClC:N	HOC:N
Blausäure	Chlorcyan	Cyansäure.
Carbonylimid		

Für die Formel C:NX spricht der Umstand, dass die Cyanhalogene sehr leicht Blausäure regeneriren, auch liefert Chlorcyan mit alkoholischem Natriumaethylat nicht norm. Cyansäureaether (S. 487), sondern Imidokohlensäureaether, eine Reaction, die am besten durch intermediäre Bildung von CNNa und Unterchlorigsäureester (vgl. S. 472) erklärbar ist (C. 1902 I, 525, 862). Vgl. dagegen die Umsetzung des Chlorcyans mit Mercaptiden zu Alkylrhodaniden (S. 494) und mit Ammoniak zu Cyanamid (S. 497).

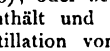
Cyanchlorid CNCl, F. -5^0, Kp. $+15^0$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf wässerige Blausäure, oder auf eine Quecksilbercyanidlösung, oder besser auf eine Lösung von Cyankalium und Zinksulfat (C. 1897 I, 746). Beim Aufbewahren geht es in *Cyanurchlorid* (s. u.) über. Mit NH_3 bildet es NH_4Cl und Cyanamid $CN.NH_2$. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Metallchloriden und isocyansauren Salzen.

Cyanbromid CNBr, F. 52^0, Kp. 61^0, wird durch Eintropfen von Cyankaliumlösung in Brom unter Kühlung dargestellt (B. **29**, 1822).

Cyanjodid CNJ, sublimirt bei 45^0 ohne zu schmelzen in glänzenden, weissen Nadeln.

In Wasser sind diese Verbindungen nur wenig löslich, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Dämpfe besitzen einen sehr stechenden, zu Thränen reizenden Geruch und wirken giftig.

Cyanurhalogenide gehen durch Erhitzen mit Wasser in Cyanursäure über.

Tricyanchlorid, *Cyanurchlorid, festes Chlorcyan*  , F. 146^0, Kp. 190^0, bildet sich 1. beim Aufbewahren von flüssigem Chlorcyan in zugeschmolzenen Röhren. Bei der Polymerisation von Chlorcyan werden + 189,05 Cal. entwickelt (C. 1897 I, 284). Direct entsteht es 2. beim Einleiten von Chlor in eine aetherische Lösung von Cyanwasserstoff oder in wasserfreien Cyanwasserstoff bei directem Sonnenlicht (B. **19**, 2056); oder besser durch Zutropfen von CNH zu $CHCl_3$, das 1 pct Alkohol enthält und vorher mit Cl gesättigt ist (B. **82**, 691). 3. Ferner bei der Destillation von Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ mit Phosphorpentachlorid (A. **116**, 357). Beim Kochen mit Wasser oder Alkalien wird es in HCl und Cyanursäure zerlegt (B. **19**, R. 599). Die Chloratome des Cyanurchlorides lassen sich schrittweise durch Amido- und Alkylamidogruppen ersetzen, wodurch Cyanuraminchloride, Cyanuralkylaminchloride (S. 500), Melamin und alkylirte Melamine (S. 499) entstehen (B. **32**, 693).

Dagegen entsteht **Trichlorylisocyanursäure** $\frac{OC.NCl.CO}{NCl.CO.NCl}$, F. 245°, bei der Einwirkung von Chlor auf Kaliumcyanurat; dieser Körper ist ein Stickstoffchlorid, da er mit Salzsäure Chlor entwickelt und mit NH_3 oder H_2S Cyanursäure regenerirt (C. 1902 I, 525, 804).

Cyanurbromid $C_3N_3Br_3$, schmilzt über 300° und ist bei höherer Temperatur flüchtig. Entsteht 1. aus Bromcyan bei Gegenwart von etwas Brom, oder 2. beim Erhitzen der aetherischen Lösung von Bromcyan auf 130—140°. Leichter wird es durch Erhitzen von trockenem gelben oder rothen Blutlaugensalz mit Brom auf 250° (B. **16**, 2893) oder durch Einleiten von HBr in eine aetherische CNBr-Lösung (B. **18**, 3262) erhalten.

Cyanurjodid $C_3N_3J_3$, dunkelbraunes unlösliches Pulver, entsteht durch Einwirkung von HJ-Säure auf Cyanurchlorid. Beim Erhitzen auf 200° zerfällt es glatt in Jod und Paracyan (CN)n (B. **19**, R. 599).

Schwefelverbindungen des Cyans, ihre Isomeren und Polymeren.

Den zwei denkbaren isomeren Cyansäuren (S. 486) entsprechen zwei mögliche, structurisomere Schwefelcyansäuren:

N≡C–SH	und	S=C=NH
Thiocyansäure, Rhodanwasserstoff		Isothiocyansäure, Sulfcarbimid.

Die bekannte Thiocyansäure und deren Salze, die sog. Rhodanmetalle (die Gruppe NC.S– wird Rhodan genannt) sind nach der ersten Formel constituirt. Ihre Salze entstehen aus den Cyanmetallen durch Addition von Schwefel (S. 266), ähnlich wie durch Addition von Sauerstoff die Isocyanate (S. 266, 487) gebildet werden; hierbei ist die verschiedene Bindungsweise von Schwefel und Sauerstoff bemerkenswerth:

$$CNK + O = CO{:}NK \qquad CNK + S = CN.SK.$$

Die Isothiocyansäure CS.NH (Sulfcarbimid) und deren Salze sind nicht bekannt. Dagegen existiren Ester derselben: die Senföle, welche mit den Rhodanestern isomer sind.

Thiocyansäure, Rhodanwasserstoffsäure CN.SH, findet sich in kleinen Mengen im menschlichen Magen (B. **28**, 1318); sie wird in freiem Zustand abgeschieden, wenn man das Kaliumsalz mit verdünnter Schwefelsäure destillirt oder das Quecksilbersalz mit trockenem H_2S oder HCl zerlegt. Sie bildet in der Kälte eine stechend riechende Flüssigkeit, die aus der Kältemischung genommen, sich unter starker Erwärmung zu einem gelben amorphen Körper polymerisirt (B. **20**, R. 317). Löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die Lösungen reagiren sauer. Die freie Säure, wie auch ihre löslichen Salze färben schwachsaure Eisenoxydsalzlösungen dunkelroth (C. 1901 II, 199), eine höchst empfindliche Reaction, die bei Anwendung von CNSK auf der Bildung von

$(CNS)_6Fe_2+9CNSK$ beruht (B. **22**, 2061). Dieser Reaction verdanken die Rhodanverbindungen ihren Namen (ῥόδον Rose). Die freie Säure zersetzt sich bei Gegenwart starker Säuren in Cyanwasserstoff und *Persulfocyansäure* $C_2N_2S_3H_2$ (s. u.).

Rhodansalze: Die Alkalisalze der Thiocyansäure entstehen, ähnlich denen der Isocyansäure, durch Schmelzen der Cyanmetalle mit Schwefel.

Rhodankalium CN.SK krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Prismen, die in feuchter Luft zerfliessen. Das Natriumsalz ist sehr leicht zerfliesslich und findet sich im Speichel und im Harn verschiedener Thiere. Durch Erhitzen mit Zinkstaub geht es in Cyankalium über (C. 1897 I, 270).

Selencyankalium CN.SeK, Krystalle aus Alkohol, entspricht dem Rhodankalium und entsteht durch Zusammenschmelzen von Cyankali mit Selen. Durch Einwirkung von NO_2 wird es in **Cyantriselenid** $C_2N_2Se_3$, F. 132°, gelbe Blättchen aus Benzol, umgewandelt. Diese Substanzen können zur Reindarstellung von Selen dienen (B. **33**, 1765).

Rhodanammonium $CN.S.NH_4$, entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium, oder von Cyanammoniumlösung mit Schwefel. Am leichtesten erhält man es durch Erwärmen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischem Ammoniak:

$$CS_2 + 4NH_3 = CN.S.NH_4 + (NH_4)_2S.$$

Es krystallisirt in Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen, schmilzt gegen 150° und wandelt sich bei 170—180° in Sulfoharnstoff (S. 476) um, ähnlich wie cyansaures Ammon in Harnstoff (S. 463) übergeht.

Die Rhodansalze der schweren Metalle sind in Wasser meist unlöslich. **Rhodanquecksilber** $(CNS)_2Hg$, ein grauweisser, amorpher Niederschlag, der, angezündet, unter starkem Aufschwellen verglimmt (Pharaoschlange). Das **Silbersalz** CNSAg, ein dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, auf dessen Entstehen das Titrirungsverfahren von Volhard beruht (A. **190**, 1). **Rhodanblei** $(CNS)_2Pb$.

Cyansulfid, *Schwefelcyan, Thiocyansäureanhydrid* $(CN)_2S$, F. 65°, entsteht aus CNSAg und Jodcyan, sublimirt bereits bei 30° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Persulfocyansäure, *Xanthanwasserstoff* $C_2N_2H_2S_3$, gelbe, in Wasser wenig lösliche Prismen, ist ein Zersetzungsproduct von Rhodanwasserstoff (J. pr. Ch. [2] **38**, 368). Liefert mit Alkalien **Dithiocyansäure** $C_2N_2H_2S_2$ (A. **179**, 204), mit Zinn und Salzsäure Thioharnstoff und Schwefelkohlenstoff (C. 1897 II, 478), mit conc. Schwefelsäure erhitzt Thioharnstoff, Kohlenoxysulfid und Schwefel (C. 1897 I, 1092).

Schwefelcyan (CNS)x und **Pseudoschwefelcyan** werden die gelben, amorphen Producte genannt, die aus Alkali- und Erdalkalirhodaniden durch Oxydation erhalten werden. Schwefelcyan entsteht aus den trockenen Rhodaniden durch Behandlung mit trockenen Halogenen, während Pseudoschwefelcyan, welches ein wechselndes Gemenge verschiedener Substanzen zu sein scheint, aus der wässrigen Lösung der Rhodanide mit Halogenen, Salpetersäure, H_2O_2 oder Persulfaten erhalten wird. Durch Behandlung mit Wasser oder Natronlauge liefert das Schwefelcyan und in weit geringerer Menge auch das Pseudo-

schwefelcyan: **Kanarin,** einen *gelben substantiven Baumwollfarbstoff*, der technische Verwendung findet, schwach sauren Character hat und die empirische Formel $C_8N_8S_7H_6O$ zu besitzen scheint. Neben dem Kanarin bildet sich ein zweiter, gelber, nichtfärbender Körper $C_3N_4H_4S_2O$, der durch Spaltung mit Alkalisulfhydraten Thioammelin $(CN)_3(NH_2)_2SH$ und Dithiomelanurensäure $(CN)_3(NH_2)(SH)_2$ liefert (J. pr. Ch. [2] **64**, 439).

Alkylrhodanide, *norm. Sulfocyansäureester* entstehen 1. durch Destillation von Rhodankalium mit aetherschwefelsauren Salzen oder mit Alkylhaloïden:

$$CN.SK + C_2H_5J = CN.S.C_2H_5 + KJ.$$

Ferner 2. durch Einwirkung von CNCl auf die Mercaptide:

$$C_2H_5.SK + CNCl = C_2H_5.S.CN + KCl.$$

Es sind in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, von lauchartigem Geruch. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Cyanwasserstoff und Mercaptane gespalten:

$$CNS.C_2H_5 + 2H = CNH + C_2H_5.SH.$$

Mit alkoholischer Kalilösung dagegen bilden sie beim Erwärmen Rhodankalium, während die isomeren Senföle kein Rhodankalium geben. Durch kochende Salpetersäure werden sie unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren (S. 172) oxydirt, wodurch bewiesen wird, dass die Alkylgruppe in den Alkylrhodaniden mit Schwefel verbunden ist.

Beim Erhitzen auf 180—185° lagert sich der Methylester in das isomere Senföl um; noch weit leichter erfolgt diese Umlagerung bei dem Allylrhodanid; siehe *Allylsenföl* (S. 496; vgl. C. 1901 II, 1115).

Sulfocyansäuremethylester, *Rhodanmethyl* $CN.S.CH_3$, Kp. 133°, D_0 1,080. **Sulfocyansäureaethylester,** Kp. 142°. **Isopropylester,** Kp. 152°. **Sulfocyansäureallylester** $CN.S.C_3H_5$, kocht bei 161° unter Umwandlung in das isomere *Senföl*.

Rhodanverbindungen, die sich von **Aldehyden, Glycolen, Oxyketonen** und **Oxyfettsäuren** ableiten.

Methylenrhodanid, *Sulfocyanmethylen, Dirhodanaethan* $CH_2(SCN)_2$, F. 107° (B. **7**, 1282), gibt bei der Oxydation Methylendisulfosäure (S. 233) (C. 1898 I, 886).

Aethylenrhodanid, *Sulfocyanaethylen, Dirhodanaethan* $NCS.CH_2.CH_2.S.CN$, F. 90° (B. **23**, 1083). **Aethylenselencyanid,** F. 138° (B. **23**, 1092).

Rhodanaceton $CN.S.CH_2COCH_3$, entsteht aus Rhodanbaryum und Chloraceton (S. 247). Es bildet ein kaum gefärbtes Oel, D_{20} 1,180, etwas löslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Unter dem Einfluss vom Alkalicarbonat lagert es sich um in *Methyloxythiazol* $\begin{matrix} CH_3-C-N \\ \vdots \\ HC-S \end{matrix}\!\!>\!C.OH$ (B. **25**, 3648).

Rhodanessigsäure, *Sulfo-* oder *Thiocyanessigsäure* $CNS.CH_2CO_2H$, entsteht aus Chloressigsäure mit Rhodankalium und bildet ein dickes Oel; der Aethylester, aus Chloressigsäureester, kocht gegen 220°. Beim Kochen mit Salzsäure nimmt der Ester zunächst Wasser auf, spaltet Alkohol ab und geht in die sog. *Senfölessigsäure* $\begin{matrix} CH_2-S \\ \vdots \\ CO-NH \end{matrix}\!\!>\!CO$ über (A. **249**, 27).

Die so aus α-Chlorketonen und α-Chlorfettsäuren mit Rhodanammonium entstehenden, aus den zunächst gebildeten Rhodanverbindungen sich ableitenden

heterocyclischen Verbindungen gehören zu den Thiazolen, die Bd. II abgehandelt werden.

Senföle, *Ester der Isothiocyansäure, Alkylthiocarbimide.* Die Ester der in freiem Zustand nicht bekannten Isothiocyansäure CS=NH werden nach ihrem wichtigsten Vertreter Senföle genannt. Dieselben müssen als Sulfcarbimidderivate aufgefasst werden.

Bildungsweisen. 1. Aus den isomeren *Rhodanalkylen* beim Erhitzen durch Umlagerung (S. 494):

$$CNS.C_3H_5 \longrightarrow CS{=}NC_3H_5.$$

2. Aus *primären Aminen.* Dieselben verbinden sich a) in aetherischer Lösung mit CS_2 zu alkyldithiocarbaminsauren Alkylammoniumsalzen (B. **26**, 282). b) In der wässerigen Lösung dieser Salze entstehen mit NO_3Ag, $HgCl_2$ (B. **29**, R. 651) oder Eisenchlorid (B. 8, 108) die schwer löslichen Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren, welche c) durch Kochen mit Wasser in Metallsulfide, H_2S und Senföle zerlegt werden:

$$2CS\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown S.NH_3(C_2H_5)\end{matrix} \xrightarrow{2NO_3Ag} 2CS\begin{matrix}\diagup NHC_2H_5 \\ \diagdown SAg\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}2CS{=}NC_2H_5 \\ Ag_2S + H_2S\end{matrix}$$

Auf dieser von A. W. Hofmann ermittelten Reaction beruht die sog. *Senfölprobe* zum Nachweis *primärer Amine* (S. 189) (B. **1**, 170).

Auch durch Jod werden aus den Alkylammoniumsalzen der Alkyldithiocarbaminsäuren Senföle gebildet (vgl. Isothiuramdisulfide S. 476).

3. Aus Dialkylthioharnstoffen (S. 477) mit P_2O_5 (B. **15**, 985).

4. Aus Isocyansäureestern mit P_2S_5 (B. **18**, R. 72).

Eigenschaften. Die Senföle sind in Wasser fast unlösliche Flüssigkeiten, von sehr stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Sie sieden bei niedrigeren Temperaturen als die isomeren Thiocyansäureester.

Umwandlungen. 1. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfallen sie in primäre *Amine* (S. 184), Schwefelwasserstoff und Kohlensäure (vgl. hierzu C. 1899 I, 885):

$$CS{:}N.C_2H_5 + 2H_2O = H_2NC_2H_5 + CO_2 + SH_2.$$

2. Beim Erwärmen mit wenig verdünnter Schwefelsäure entsteht neben dem Amin *Kohlenoxysulfid* COS (S. 456). 3. Beim Erhitzen mit Carbonsäuren liefern sie alkylirte Säureamide und COS, 4. mit Carbonsäureanhydriden: alkylirte Säureimide und COS (B. **26**, 2648). 5. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) zerfallen sie in Thioformaldehyd (S. 232) und primäre Amine nach der Gleichung:

$$CS{:}N.C_2H_5 + 4H = CSH_2 + NH_2.C_2H_5.$$

6. Mit absolutem Alkohol auf 100° oder mit alkoh. Kalilösung erhitzt, bilden die Senföle Sulfurethanderivate. 7. Mit Ammoniak und Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen (S. 477). 8. Beim Kochen der alkoh. Lösung mit HgO oder $HgCl_2$ wird S durch O ersetzt, unter Bildung von Isocyansäureestern, welche mit Wasser sogleich Dialkylharnstoffe liefern (S. 466). 9. Ueber die Einwirkung von Halogenen auf Senföle s. A. **285**, 154.

Methylsenföl, *Isosulfocyansäure-methylester*, *Methylsulfcarbimid*, $CSNCH_3$. F. 34°, Kp. 119°. **Aethylsenföl**, Kp. 133°, D_0 1,019. **Propylsenföl**, Kp. 153°. **Isopropylsenföl**, Kp. 137°. **n-Butylsenföl**, Kp. 167°. **Isobutylsenföl**, Kp. 162°. **Tertiärbutylsenföl**, Kp. 142°. **n-Hexylsenföl**, Kp. 212°. **Heptylsenföl**, Kp. 238° (B. **29**, R. 651). Sec. **Octylsenföl**, Kp. 232°.

Seines Vorkommens halber ist bemerkenswerth: **sec. Butylsenföl** $CS.NCH<^{C_2H_5}_{CH_3}$, Kp. 159,5°, D_{12} 0,944, das sich im aetherischen Oel des Löffelkrautes (*Cochlearia officinalis*) findet; es ist optisch aktiv (rechtsdrehend) und gibt durch Spaltung ein rechtsdrehendes sec.-Butylamin (C. 1901 II, 29).

Das wichtigste der Senföle aber, von welchem die Isothiocyansäureester den Namen Senföle erhalten haben, ist das:

Allylsenföl, *Isosulfocyansäureallylester* $CSN.CH_2CH{:}CH_2$, Kp. 150,7°, D_{10} 1,017, bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Senföls, welches durch Destilliren des zerstossenen schwarzen Senfsamens von *Sinapis nigra*, sowie des Meerrettigöles von *Cochlearia armoracia* mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht aus dem in dem Senfsamen enthaltenen myronsauren Kalium, einem *Glycoside* (s. Bd. II), indem letzteres bei Gegenwart von Wasser unter dem Einfluss eines in den Samen vorhandenen ungeformten Fermentes, des Myrosins, in Traubenzucker, primäres Kaliumsulfat und *Senföl* zerfällt. Die Reaction geht schon bei 0° vor sich, und es bildet sich hierbei zugleich in geringer Menge Rhodanallyl:

$$C_{10}H_{18}KNO_{10}S_2 = C_6H_{12}O_6 + SO_4KH + CS.N.C_3H_5.$$

Künstlich erhält man das Allylsenföl durch Destillation von Allyljodid oder Allylbromid mit akoholischem Rhodankalium (S. 493) oder mit Rhodansilber durch eine intramoleculare Umlagerung (S. 47) des zunächst entstandenen Allylrhodanates (Gerlich, A. **178**, 80):

$$CN.SK + C_3H_5J = CS.N.C_3H_5 + KJ.$$

Das Allylsenföl ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit. Es riecht sehr stechend und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure zerfällt es nach der Gleichung:

$$CS.N.C_3H_5 + 2H_2O = CO_2 + H_2S + NH_2.C_3H_5.$$

Mit wässerigem Ammoniak vereinigt es sich zu *Allylthioharnstoff*

S. 478). Mit Wasser und Bleioxyd erwärmt, bildet es *Diallylharnstoff* (S. 466).

Acidylthiocarbimide entstehen durch Einwirkung von in Benzol gelösten Fettsäurechloriden auf Rhodanblei. So wurden z. B. **Valerylthiocarbimid** $C_4H_9CO.N:CS$ (B. **29**, R. 85), **Carboxaethylthiocarbimid** $C_2H_5O.CO.N:CS$, $Kp._{21}$ 66° (B. **29**, R. 514), erhalten.

Thio- oder Sulfocyanursäure $C_3N_3(SH)_3$ entspricht der Cyanursäure. Die Isothiocyanursäure ist ebensowenig wie die Isocyanursäure bekannt. Die Thiocyanursäure entsteht aus Cyanurchlorid (S. 491) und Kaliumsulfhydrat. Sie bildet feine, gelbe Nadeln, die sich über 200° zersetzen, ohne zu schmelzen.

Thiocyanursäureester entstehen durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Natriummercaptide und durch Polymerisirung der Thiocyansäureester CN.SR beim Erhitzen mit wenig Salzsäure auf 180°. Beim Erhitzen mit mehr Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Mercaptane gespalten. **Methylester** $C_3N_3(SCH_3)_3$, F. 188°, liefert mit NH_3 (B. **18**, 2755) Melamin $C_3N_3(NH_2)_3$ (S. 499).

Isothiocyanursäureester $C_3S_3(NR)_3$ scheinen durch Polymerisation aus Senfölen mittelst Kaliumacetat zu entstehen (B. **25**, 876).

Cyanamid und die Amide der Cyanursäure.

Cyanamid $CN.NH_2$, F. 40°, das Nitril der Carbaminsäure, das durch Aufnahme von Wasser in das Amid der Carbaminsäure, in Harnstoff übergeht, zeigt einige Reactionen, nach denen es als $NH{=}C{=}NH$ oder Carbodiimid aufzufassen wäre. Eine völlig sichere Entscheidung zwischen beiden Formulirungsmöglichkeiten ist noch nicht zu geben (S. 486). Das Cyanamid entsteht durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die aetherische oder wässerige Lösung von Ammoniak (Bineau 1838, Cloëz und Cannizzaro 1851):

$$CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

2. Leichter gewinnt man es durch sog. Entschwefelung von Thioharnstoff mit $HgCl_2$, PbO_2 oder HgO, (B. **18**, 461) oder Bleihydroxyd bei Gegenwart von Alkalien (C. 1897 I, 367):

$$CS\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} + HgO = CN_2H_2 + HgS + H_2O.$$

3. Durch Mischen von Harnstoff mit Thionylchlorid:

$$CO(NH_2)_2 + SOCl_2 = CN_2H_2 + SO_2 + 2HCl.$$

Es bildet eine farblose, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Krystallmasse. Beim Erhitzen polymerisirt es sich zu *Dicyandiamid* (S. 484) und *Tricyantriamid* oder *Melamin* (S. 499).

Salze. Mit starken Säuren bildet Cyanamid Salze, die durch Wasser zerlegt werden; andrerseits vermag es auch mit Metallen Salze zu bilden. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Cyanamid ammoniakalisches Silbernitrat, so wird das Silbersalz $CN.NAg_2$ (s. Diaethylcyanamid) als gelber amorpher Niederschlag gefällt.

Umwandlungen. 1. Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure nimmt Cyanamid leicht Wasser auf und bildet Harnstoff (S. 464); 2. mit H_2S entsteht Schwefelharnstoff (S. 477). 3. Mit Ammoniak verbindet es sich zu Guanidin (S. 481), mit den Chlorhydraten primärer Amine zu substituirten Guanidinen.

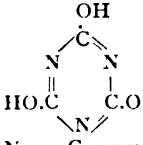
Monalkylcyanamide entstehen 1. durch Einwirkung von CNCl auf primäre Amine in aetherischer Lösung und 2. durch Erwärmen der Alkylthioharnstoffe mit HgO und H_2O. **Methylcyanamid** $CN.NH.CH_3$ und **Aethylcyanamid** $CN.NH.C_2H_5$ sind nicht krystallisirbare dicke Syrupe von neutraler Reaction. Sie verwandeln sich leicht in die polymeren Isomelaminderivate (S. 500). **Allylcyanamid** $CN.NH(C_3H_5)$, **Sinamin** genannt, entsteht aus Allylthioharnstoff, ist krystallinisch und polymerisirt sich leicht zu Triallylmelamin.

Dialkylcyanamide entstehen aus CNBr und sec. Basen, sowie aus Cyanamidsilber $CN.NAg_2$ und Jodalkylen. Sie bilden sich aber auch bei der Einwirkung von Bromcyan auf tertiäre Amine, indem wahrscheinlich die zunächst gebildeten Trialkylcyanammoniumbromide $RR'R''N{<}^{CN}_{Br}$ Bromalkyl abspalten; und zwar spaltet sich dabei meist das kleinste der Alkylradicale ab — eine Ausnahme bilden dabei das Allyl- und das Benzylradical, welche noch leichter als Methyl abgespalten werden (B. **35**, 1279). **Dimethylcyanamid,** *Cyandimethylamin* $CN.N(CH_3)_2$, $Kp._{10}$ 68°. **Diaethylcyanamid** $CN.N(C_2H_5)_2$, Kp. 188°, zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, NH_3 und Diaethylamin $NH(C_2H_5)_2$. **Cyandipropylamin,** $Kp._{10}$ 89°. **Cyandiamylamin,** $Kp._{10}$ 130°. In alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff behandelt, geben die Cyandialkylamine leicht die entsprechenden Thioharnstoffe (B. **32**, 1872).

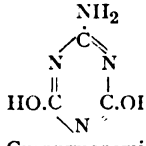
Ein dialkylsubstituirtes Carbodiimid ist das: **Di-n-propylcarbodiimid** $C(=N.C_3H_7)_2$, Kp. 177°, aus symm. Dipropylthioharnstoff mit HgO (B. **26**, R. 189).

Amide der Cyanursäure und Imide der Isocyanursäure.

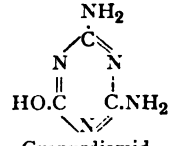
Von der Cyanursäure leiten sich drei Amide, von der hypothetischen Isocyanursäure, der Pseudoform der Cyansäure, leiten sich drei Imide ab:



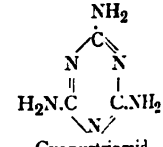
Norm. Cyanursäure



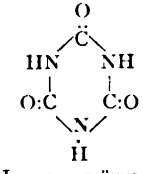
Cyanurmonamid, Ammelid



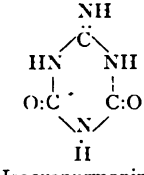
Cyanurdiamid, Ammelin



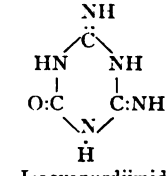
Cyanurtriamid, Melamin



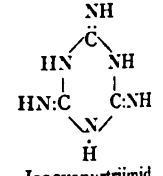
Isocyanursäure



Isocyanurmonimid



Isocyanurdiimid, Isoammelin



Isocyanurtriimid, Isomelamin.

Melamin, Cyanuramid $C_3N_3(NH_2)_3$, entsteht 1. neben *Melam* und *Melem* beim raschen Erhitzen von Rhodanammonium als Rhodanat (B. **19**, R. 340); 2. durch Polymerisirung von Cyanamid oder Dicyandiamid beim Erhitzen auf 150° (neben Melam); 3. durch Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester (S. 497) mit conc. Ammoniak auf 180°; 4. durch Erhitzen von Cyanurchlorid mit conc. Ammoniak auf 100° (B. **18**, 2765):

$$C_3N_3Cl_3 + 6NH_3 = C_3N_3(NH_2)_3 + 3NH_4Cl.$$

Das Melamin ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden monoklinen Prismen. Es sublimirt beim Erhitzen und zersetzt sich in Mellon (s. u.) und NH_3. Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze. Mit Kalihydrat geschmolzen geht es in cyansaures Kalium über.

Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren wird das Melamin durch Abspaltung von Ammoniak schrittweise in **Ammelin** $C_3H_5N_5O = C_3N_3(NH_2)_2.OH$ (s. o.), ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das sich in Alkalien und Mineralsäuren löst (B. **21**, R. 789), **Ammelid,** *Melanurensäure* $C_3H_4N_4O_2 = C_3N_3(NH_2)(OH)_2$, ein weisses Pulver, das mit Säuren und Basen Salze bildet, und zuletzt in Cyanursäure $C_3N_3(OH)_3$ verwandelt (B. **19**, R. 341).

Die **Melanurensäure** entsteht auch aus Melam und Melem (s. u.) durch Erhitzen mit conc. SO_4H_2 (B. **19**, R. 341; B. **18**, 3106).

Melam $C_6H_9N_{11} = [(NH_2)_2C_3N_3]_2NH$ (?), **Melem** $C_6H_6N_{10} = [(NH_2)C_3N_3(NH)]_2$ (?) und **Mellon** $C_6H_3N_9 = C_3N_3(NH)_3C_3N_3$ (?) entstehen beim Erhitzen von Rhodanammonium, die beiden ersteren bei 200°, das letztere beim Glühen. Sie bilden amorphe weisse Substanzen (B. **19**, R. 340).

Alkyl-Melamine. Während das Melamin nur in einer Form bekannt ist (ähnlich wie die Cyanursäure), als Cyanurtriamid, existiren zwei Reihen isomerer Alkylderivate, die sich vom normalen Melamin (Cyanurtriamid) und vom hypothetischen Isomelamin (S. 498) ableiten:

1. $C_3N_3(NHR')_3$ u. $C_3N_3(NR'_2)_3$ Normale Alkylmelamine
2. $C_3N_3H_3(NR')_3$ Isoalkylmelamine.

Dieselben unterscheiden sich sowohl ihren Bildungsweisen als ihren Umsetzungsproducten nach deutlich von einander.

1. Die *normalen Alkylmelamine* entstehen aus den Trithiocyanursäureestern $C_3N_3(S.CH_3)_3$ (S. 497) und aus Cyanurchlorid $C_3N_3Cl_3$ durch Erhitzen mit primären und secundären Aminen (B. **18**, R. 498):

$$C_3N_3Cl_3 + 3NH(CH_3)_2 = C_3N_3[N(CH_3)_2]_3 + 3HCl.$$

Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure werden sie in Cyanursäure und Alkylamine gespalten.

Trimethylmelamin $C_3N_3(NH.CH_3)_3$, F. 130°, ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. **Triaethylmelamin** $C_3N_3(NH.C_2H_5)_3$, F. 74°, krystallisirt in Nadeln.

Methylaethylmelamin $C_3N_3(NHC_2H_5)(NHCH_3)NH_2$, F. 176°, entsteht aus Cyanurchlorid durch schrittweise Einführung der NH_2-, CH_3NH-, C_2H_5NH-Gruppe, wobei es einerlei ist, in welcher Reihenfolge man diese Gruppen einführt. Ueber die Bedeutung dieser Verbindung für die Constitution der Cyanursäure vgl. S. 489.

Hexamethylmelamin $C_3N_3[N(CH_3)_2]_3$ bildet bei 171° schmelzende Nadeln. **Hexaaethylmelamin** $C_3N_3[N(C_2H_5)_2]_3$ ist flüssig, wird durch Salzsäure in Cyanursäure und 3 Mol. Diaethylamin zerlegt.

2. **Alkylisomelamine** entstehen durch Polymerisirung der Alkylcyanamide CN.NHR' (S. 497, 498) beim Eindampfen ihrer Lösungen. Gleich den Alkylmelaminen sind sie krystallinische Körper; beim Erhitzen mit Salzsäure aber werden sie in Isocyanursäureester und Chlorammonium gespalten (B. **18**, 2784).

Trimethylisomelamin $C_3N_3H_3(N.CH_3)_3 + 3H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 179° und sublimirt schon gegen 100°. **Triaethylisomelamin** $C_3N_3H_3(N.C_2H_5)_3 + 4H_2O$ bildet sehr leicht lösliche Nadeln.

Ueber Phenylderivate der zwischen Melamin und Isomelamin stehenden gemischten Melamine (zugleich Amid- und Imidkörper) s. A. W. Hofmann, B. **18**, 3217.

Cyanuraminchloride. Dem Cyanurmonamid oder Ammelid (S. 498) oder der Melanurensäure und dem Cyanurdiamid, dem Ammelin, entsprechen das **Cyanuramindichlorid** $C_3N_3Cl_2(NH_2)$ und das **Cyanurdiaminmonochlorid** $C_3N_3Cl(NH_2)_2$. Ersteres entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf eine aetherische Lösung von Cyanurchlorid, letzteres durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Cyanurchlorid. Unter entsprechenden Versuchsbedingungen wurden unter Anwendung von Methylamin und Aethylamin folgende Verbindungen erhalten: **Cyanurmethylaminodichlorid** $C_3N_3Cl_2(NHCH_3)$, F. 161°, **Cyanuraethylaminodichlorid** $C_3N_3Cl_2(NHC_2H_5)_2$, F. 107°, **Cyanuraminomethylaminochlorid** $C_3N_3Cl(NH_2)(NHCH_3)$, **Cyanuraminoaethylaminochlorid** $C_3N_3Cl(NHC_2H_5)(NH_2)$, F. 176°, **Cyanurmethylaminoaethylaminochlorid** $C_3N_3Cl(NHCH_3)(NHC_2H_5)$, F. 235°. Durch Aethylamin, Methylamin und Ammoniak entsteht aus den drei letzten Chloriden das Methylaethylmelamin.

Cyanuraminwasserstoffe, Guanamine. Die dem Cyanurchlorid entsprechende Wasserstoffverbindung, der *Cyanurwasserstoff* oder *Tricyanwasserstoff* $HC\langle^{N=CH}_{N=CH}\rangle N$, ist nicht bekannt. Dag gen wurden durch Reduction von Cyanuramindichlorid der **Monoaminocyanurwasserstoff** $C_3N_3H_2NH_2$ F. 225°, von Cyandiaminmonochlorid der **Diaminocyanurwasserstoff** erhalten. *Guanamine* wurden die unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak beim Erhitzen fettsaurer Guanidinsalze auf 220—230° entstehenden Basen genannt (Nencki, B. **9**, 228). Das einfachste Guanamin entsteht durch Erhitzen von Guanidinformiat, oder durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge (B. **25**, 535) auf Biguanid (S. 484). Dieses **Formoguanamin** $HC\langle^{N=C(NH_2)}_{N-C(NH_2)}\rangle N$, F. 325°, ist identisch mit dem **Diaminocyanurwasserstoff**. Von ihm leiten sich die homologen Guanamine so ab, dass der H an der CH-Gruppe des Formoguanamins durch Alkoholradicale vertreten ist.

Acetguanamin $CH_3C\langle^{N=C(NH_2)}_{N-C(NH_2)}\rangle N$, F. 265°, aus Guanidinacetat gibt mit conc. SO_4H_2 bei 150° Acetguanamid; s. a. Acetylurethan S. 461.

10. Zweibasische Säuren, Dicarbonsäuren.

A. Paraffindicarbonsäuren, Oxalsäurereihe, $C_nH_{2n-2}O_4$, $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten zwei Carboxylgruppen und sind daher zweibasisch. Je nach der Stellung der Carboxylgruppen unterscheiden sich die Dicarbonsäuren characteristisch

von einander durch ihr Verhalten beim Erhitzen. Das erste Glied der Reihe, die Oxalsäure $CO_2H.CO_2H$, zerfällt beim Erhitzen zumeist in CO_2, CO und H_2O, zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisensäure. Die letztere Art des Zerfalls zeichnet alle diejenigen Homologen der Oxalsäure aus, bei welchen, wie bei der Malonsäure $CH_2(CO_2H)_2$ die beiden Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen: die β-*Dicarbonsäuren*. Die Malonsäure selbst, sowie alle *Mono-* und *Dialkylmalonsäuren* zerfallen beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck unter Abspaltung von CO_2 in Essigsäure, beziehungsweise Mono- und Dialkylessigsäuren. Der Typus für diese Säuren ist die Malonsäure:

$$CH_2\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = CH_3CO_2H + CO_2$$

Malonsäure Essigsäure.

Stehen dagegen die beiden Carboxylgruppen wie in der gewöhnlichen oder Aethylenbernsteinsäure $CO_2H.CH_2\_CH_2.CO_2H$ und in den Alkyl-aethylenbernsteinsäuren, an benachbarten Kohlenstoffatomen, so spalten diese γ-*Dicarbonsäuren* beim Erhitzen kein CO_2, sondern H_2O ab und liefern *Anhydride* die man auch auf andere Weise darstellen kann, während Anhydride der Malonsäuren bis jetzt nicht bekannt geworden sind. Der Typus für diese Säuren ist die Aethylenbernsteinsäure:

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

Aethylenbernsteinsäure Bernsteinsäure-anhydrid.

Ebenso verhält sich die Glutarsäure oder normale Brenzweinsäure $CO_2H.CH_2CH_2CH_2.CO_2H$, bei welcher die beiden Carboxylgruppen an zwei Kohlenstoffatomen stehen, die durch ein drittes getrennt sind; sie bildet beim Erhitzen wie die Aethylenbernsteinsäure ein entsprechendes Anhydrid. Alle Säuren, die man als Alkylglutarsäuren aufzufassen hat, verhalten sich ebenso:

$$CH_2\begin{matrix}CH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix} = CH_2\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!O + H_2O$$

Glutarsäure Glutarsäureanhydrid.

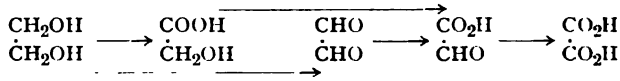
Sind dagegen die Kohlenstoffatome, mit denen die Carboxylgruppen verbunden sind, durch zwei Kohlenstoffatome von einander getrennt, wie bei der Adipinsäure $CO_2H.CH_2CH_2CH_2CH_2.CO_2H$, so beeinflussen sie sich nicht beim Erhitzen. Die Adipinsäure ist unzersetzt flüchtig.

Wir theilen daher die zahlreichen Paraffindicarbonsäuren in verschiedene Gruppen ein und handeln nach der Oxalsäure die

Malonsäuregruppe, die Aethylenbernsteinsäuregruppe die Glutarsäuregruppe ab. Hieran schliessen sich die nicht zu einer der drei Gruppen gehörigen Säuren wie Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure und andere mehr.

Bildungsweisen. Die wichtigsten allgemeinen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren sind die folgenden:

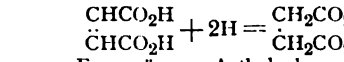
1. Oxydation von a) diprimären Glycolen, b) primären Oxyaldehyden, c) Dialdehyden, d) primären Oxysäuren und e) Aldehydosäuren (S. 424):



Glycol — Glycolsäure — Glyoxal — Glyoxylsäure — Oxalsäure.

Ferner entstehen die zweibasischen Säuren durch Oxydation der Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ und der Säuren der Oelsäurereihe, wie auch der Fette mittelst Salpetersäure. Auch einige Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} sind durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in zweibasische Säuren übergeführt worden.

2. Durch Reduction ungesättigter Dicarbonsäuren:

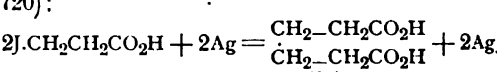


Fumarsäure — Aethylenbernsteinsäure.

3. Durch Reduction von Oxydicarbonsäuren und Halogendicarbonsäuren.

Kernsynthetische Bildungsweisen. Sehr zahlreich sind die kernsynthetischen Bildungsweisen der Dicarbonsäuren.

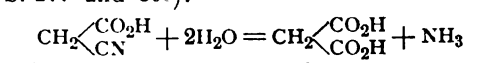
4. Aus monojodirten (oder bromirten) Fettsäuren mit Silberpulver (B. 2, 720):



β-Jodpropionsäure — Adipinsäure

Ueber den anormalen Verlauf dieser Reaction bei Anwendung von α-Bromisobuttersäureester siehe *Trialkylglutarsäuren*.

5a. Ueberführung der monohalogensubstituirten Fettsäuren in Cyanderivate und Kochen der letzteren mit Alkalien oder Säuren (vgl. S. 277 und 308):



Cyanessigsäure — Malonsäure.

5b. Ueberführung der Halogenadditionsproducte der Alkylene C_nH_{2n} in Cyanide und Verseifung der letzteren:

$$\begin{matrix}CH_2.CN\\ \dot{C}H_2.CN\end{matrix} + 4H_2O = \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ \dot{C}H_2.CO_2H\end{matrix} + 2NH_3.$$

Es gelingt nur diejenigen Dihalogenparaffine in Dicyanide überzuführen, in welchen die Halogene an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind.

6. Für die Synthese der Mono- und Dialkylmalonsäuren ist es von der grössten Bedeutung, dass man die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe der Malonsäure in ihren Estern auf dieselbe Weise durch Alkylgruppen ersetzen kann, wie bei dem Acetessigester (S. 437). Eingehender wird diese Reaction bei der Malonsäuregruppe (S. 516) erörtert.

7. Durch Electrolyse concentrierter Lösungen der alkylestersauren Kaliumsalze von Dicarbonsäuren (vgl. die Electrolyse von Monocarbonsäuren S. 81, 89, 280):

$$2\begin{matrix}CH_2.CO_2C_2H_5\\ \dot{C}O_2K\end{matrix} + 2H_2O = \begin{matrix}CH_2CO_2C_2H_5\\ \dot{C}H_2CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2CO_2 + 2KOH + 2H$$

Malonaethylsaures Kalium — Bernsteinsäureaethylester.

8. Eine sehr allgemeine Methode zur Gewinnung von Dicarbonsäuren beruht auf der Spaltung von β-Ketondicarbonsäureestern, die man durch Einführung von Fettsäureester-resten in Acetessigester mittelst monohalogensubstituirter Fettsäureester erhält. Als spaltendes Reagens dient conc. Alkalilauge (vgl. S. 439):

$$CH_3CO.CH\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CO_2C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow CH_2\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$$

Acetmalonsäureester — Malonsäure

$$\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ \dot{C}H_2CO_2C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2CO_2H\\ \dot{C}H_2CO_2H\end{matrix}$$

Acetbernsteinsäureester — Bernsteinsäure.

9. Aus Tricarbonsäuren, bei welchen $2CO_2H$-Gruppen an demselben C-Atom stehen durch Abspaltung von CO_2. Aethantricarbonsäure liefert Bernsteinsäure; Isobutantricarbonsäure: as-Dimethylbernsteinsäure u. s. w.

Isomerie. Die möglichen Structurisomeren der Dicarbonsäuren werden dadurch verursacht, dass die beiden Carboxylgruppen entweder an ein einziges oder an zwei verschiedene Kohlenstoffatome gebunden sind. Von den beiden ersten Gliedern der Reihe:

1. $\begin{matrix}CO_2H\\ \dot{C}O_2H\end{matrix}$ und 2. $CH_2\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$

Oxalsäure — Malonsäure

sind keine Isomeren möglich. Für das dritte Glied $C_2H_4\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$ existiren zwei Structurfälle:

3. $\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$ und $CH_3CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$

Aethylendicarbonsäure, gew. Bernsteinsäure — Aethylidendicarbonsäure, Isobernsteinsäure.

Von dem vierten Glied der Reihe der Brenzweinsäure von der Formel $C_3H_6\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$ sind 4 Isomere möglich und bekannt:

4.

CH_2CO_2H	CH_2CO_2H	$CH(CO_2H)_2$	CH_3
CH_2	$CHCO_2H$	CH_2	$C(CO_2H)_2$
CH_2CO_2H	CH_3	CH_3	CH_3
Glutarsäure norm. Brenzweinsre.	gew. Brenzweinsäure	Aethylmalonsäure	Dimethylmalonsäure.

5. Von dem fünften Glied, den Säuren $C_4H_8(CO_2H)_2$, sind 9 Isomere möglich, die man sämmtlich kennt:

a) die Adipinsäure $CO_2H[CH_2]_4CO_2H$,

b) α- und β-Methylglutarsäure,

c) sym- und asym-. Dimethyl- und Aethylbernsteinsäure.

d) Propyl-, Isopropyl- und Methylaethylmalonsäure.

6. Von dem sechsten Glied, den Säuren $C_5H_{10}(CO_2H)_2$ sind 24 Isomere denkbar (A. **292**, 134).

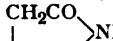
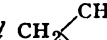
Nomenclatur (S. 51). Während die Namen der länger bekannten Grenzdicarbonsäuren, wie *Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure* u. s. w. an das Vorkommen oder eine Bildungsweise dieser Säuren erinnern, hat man die Namen der aus dem Malonsäureester synthetisch gewonnenen Säuren von der Malonsäure abgeleitet: *Methylmalonsäure, Dimethylmalonsäure.* Von der Aethylenbernsteinsäure leitet man die Namen der *Alkyl-aethylenbernsteinsäuren* ab u. s. w.

Die »Genfer Namen« sind wie für die Monocarbonsäuren, so auch für die Polycarbonsäuren von dem entsprechenden Kohlenwasserstoff abgeleitet: Oxalsäure = [*Aethandisäure*]; Malonsäure = [*Propandisäure*]; Aethylenbernsteinsäure = [*Butandisäure*].

Die mit den zwei Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Reste bezeichnet man als Radicale der Dicarbonsäuren, z. B. CO.CO als *Oxalyl*, $CO.CH_2.CO$ als *Malonyl*, $CO.CH_2CH_2CO$ als *Succinyl*.

Schmelzpunkte der norm. Paraffindicarbonsäuren. Die normalen Paraffindicarbonsäuren zeigen eine Schmelzpunktsregelmässigkeit: Die Glieder mit gerader Kohlenstoffatomzahl schmelzen höher als die mit einer ungeraden Anzahl (Baeyer, S. 59).

Derivate der Dicarbonsäuren. Welche Abkömmlinge sich durch Veränderung einer Carboxylgruppe von einer Carbonsäure ableiten können, wurde bereits bei den Monocarbonsäuren ent-

wickelt (S. 256). Bei den Dicarbonsäuren ist natürlich die Zahl der denkbaren Abkömmlinge dadurch ausserordentlich viel grösser, dass entweder nur die eine Carboxylgruppe für sich verändert wird oder beide Carboxylgruppen sich an der Reaction betheiligen. Besonders bemerkenswerth sind die heterocyclischen Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäure- und Glutarsäuregruppe, die oben bereits erwähnten Anhydride (S. 501) und die Säureimide, z. B. *Succinimid*  und *Glutarimid*  .

Die Oxalsäure und ihre Abkömmlinge.

Oxalsäure, *Kleesäure* [*Aethandisäure*] $CO_2H.CO_2H$ (*Acidum oxalicum*) findet sich in vielen Pflanzen, namentlich als Kaliumsalz in den *Oxalis-* und *Rumex*arten; das Calciumsalz kommt häufig krystallisirt in den Pflanzenzellen vor. Ferner bildet das Calciumsalz manchmal den Hauptbestandtheil von Blasensteinen.

Künstlich entsteht die Oxalsäure 1. als vorletztes Oxydationsproduct aus vielen Kohlenstoffverbindungen wie Zucker, Stärke u. a. m. durch Oxydation mittelst Salpetersäure. Ihre Bildung durch Oxydation des Glycols, Glyoxals, der Glycolsäure und Glyoxalsäure wurde mehrfach besprochen (S. 340, 502).

2. Aus Cellulose: durch Schmelzen von Sägespähnen mit Aetzkali in eisernen Pfannen bei 200—220°. Die Schmelze wird ausgelaugt, als Calciumoxalat gefällt und mit Schwefelsäure zerlegt. (Technisches Verfahren.)

3. Synthetisch wird sie gebildet a) beim raschen Erhitzen von *ameisensaurem Natrium* auf 440° (B. **15**, 4507); bei Zugabe von Carbonaten geht die Reaction schon bei 360° und glatter vor sich (C. 1900 II, 549):

$$\begin{matrix}HCO.ONa\\HCO.ONa\end{matrix} = \begin{matrix}CO.ONa\\CO.ONa\end{matrix} + H_2;$$

b) durch Oxydation von Ameisensäure mit Salpetersäure (B. **17**, 9).

4. Beim Ueberleiten von *Kohlendioxyd* über metallisches Natrium bei 350—360° (A. **146**, 140):

$$2CO_2 + Na_2 = C_2O_4Na_2.$$

5. Aus ihren *Nitrilen*, dem Cyankohlensäureester und dem Dicyan mit Salzsäure bezw. Wasser:

$$\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}$$

Geschichte. Bereits im Anfang des 17. Jahrhunderts war das *Kleesalz* bekannt und wurde als eine Art *Weinstein* betrachtet. Die Eigenthümlichkeit

der in dem Kleesalz enthaltenen Säure erkannte Wiegleb 1778. Schon 1776 hatte Scheele die freie Oxalsäure bei der Oxydation von Zucker mit Salpetersäure erhalten, deren Identität mit der *Kleesäure* er 1784 bewies. 1829 entdeckte Gay Lussac die Bildung von Oxalsäure beim Schmelzen von Baumwolle, Sägespähnen, Zucker u. a. mit Aetzkali, ein Verfahren, das Dale 1856 in die Technik einführte.

Constitution. Die freie Oxalsäure krystallisirt mit zwei Molecülen Krystallwasser. In der krystallisirten Säure liegt vielleicht die *Orthooxalsäure* $C(OH)_3.C(OH)_3$ vor (S. 258). Orthoester der Oxalsäure von der Formel $C_2(OR')_6$ sind nicht bekannt, wohl aber hat man Ester, die sich von der nicht isolirbaren *Halborthooxalsäure* $C(OH)_3.CO_2H$ ableiten, kennen gelernt.

Eigenschaften und Umwandlungen. Die Oxalsäure krystallisirt in monoklinen Prismen, welche an trockener Luft schon bei 20° verwittern. In grösseren Mengen genossen ist die Oxalsäure giftig. Sie löst sich in 9 Theilen Wasser von mittlerer Temperatur, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether (C. 1897 I, 539). Bei raschem Erhitzen schmilzt die wasserhaltige Oxalsäure bei 101°, die wasserfreie bei 189° (B. **21**, 1901). Die wasserfreie Oxalsäure krystallisirt aus starker SO_4H_2 und NO_3H (B. **27**, R. 80) und kann als Condensationsmittel zur Wasserabspaltung dienen (B. **17**, 1078). Bei vorsichtigem Erhitzen auf 150° sublimirt sie unzersetzt. 1. Beim raschen Erhitzen schmilzt die Oxalsäure unter Zersetzung theils in CO_2, CO und Wasser, theils in Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O; \quad C_2H_2O_4 = CH_2O_2 + CO_2.$$

2. Unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt sich eine wässerige Oxalsäurelösung in CO_2, H_2O und bei genügendem Sauerstoffzutritt H_2O_2 (B. **27**, R. 496).

3. Mit Alkalien oder Natronkalk geschmolzen zerfällt die Oxalsäure in Carbonat und Wasserstoff:

$$C_2O_4K_2 + 2KOH = 2CO_3K_2 + H_2.$$

4. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser.

5. Durch nascirenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) wird sie in Glycolsäure übergeführt.

6. Durch conc. NO_3H wird die Oxalsäure langsam zu CO_2 und H_2O oxydirt. Dagegen wird sie durch MnO_4K in saurer Lösung leicht oxydirt, eine Reaction, die in der Maassanalyse Anwendung findet.

7. Mit PCl_5 setzt sich die wasserfreie Oxalsäure in $POCl_3$, CO_2, CO und 2HCl um. Auch in einigen org. Dichloriden hat man mittelst wasser-

freier Oxalsäure 2Cl durch O ersetzen können (S. 522). Dagegen liefert sie mit $SbCl_5$ die Verbindung $(COOSbCl_4)_2$ (A. **239**, 285; **253**, 112; B. **35**, 1119).

Oxalate. Die Salze der Oxalsäure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser nahezu unlöslich. **Dikaliumoxalat** $C_2O_4K_2 + H_2O$. **Monokaliumoxalat** C_2O_4HK ist schwerer löslich als das neutrale Salz, findet sich in den Pflanzensäften der Oxalis- und Rumexarten. **Uebersaures Kaliumoxalat** $C_2O_4HK.C_2O_4H_2 + 2H_2O$. Das **neutrale Ammoniumsalz** $C_2O_4(NH_4)_2 + H_2O$ bildet glänzende rhombische Prismen, die in *links-* und *rechtshemiëdrischen* Krystallen auftreten (B. **18**, 1394). Das **Calciumsalz** $C_2O_4Ca + H_2O$ ist in Essigsäure unlöslich und dient als Erkennungsmittel für Calcium und für Oxalsäure, die man beide in Form dieses Salzes auch quantitativ bestimmen kann. **Silberoxalat** $C_2O_4Ag_2$ explodirt bei raschem Erhitzen. Auch mit sauerstoffhaltigen Substanzen wie Zimmtaldehyd, Cineol, Dimethylpyron (Bd. II) liefert die Oxalsäure krystallinische Verbindungen (B. **35**, 1211).

Als Abkömmlinge der Oxalsäure können aufgefasst werden die **Trimercuriessigsäure** $HOHg(Hg_2O)C.COOH$ und **Mercarbid** $HOHg(Hg_2O)C.C(Hg_2O)HgOH$, weisse Pulver von basischem Character, die aus Essigsäure oder Alkohol durch Erhitzen mit HgO in alkalischer Lösung erhalten werden. Das Mercarbid ist sehr beständig, explodirt aber heftig beim Erhitzen über 200° (B. **38**, 1328).

Oxalsäureester. Die sauren und neutralen Ester der Oxalsäure bilden sich nebeneinander beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Alkoholen, man trennt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck (Anschütz, A. **254**, 1).

Aethyloxalsäure $CO_2C_2H_5.CO_2H$, Kp.$_{15}$ 117°, D_{20} 1,2175. **Norm. Propyloxalsäure** $CO_2C_3H_7.CO_2H$, Kp.$_{13}$ 118°. Beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren zersetzen sich die Alkyloxalsäuren in wasserfreie Oxalsäure und die neutralen Ester. Unter gewöhnlichem Druck destillirt, zerfallen sie hauptsächlich in Oxalester, CO_2, CO und H_2O, zum kleineren Theil in CO_2 und Ameisenester.

Oxalsäuremethylester $C_2O_4(CH_3)_2$, F. 54°, Kp. 163°. **Oxalsäureaethylester**, Kp. 186°, entsteht auch beim Erhitzen von Oxomalonsäureester (B. **27**, 1304). Umwandlung in Kohlensäureester s. S. 452. Unter dem Einfluss von Natriumaethylat vermag sich der Oxalester mit Essigester zu *Oxalessigester* $CO_2C_2H_5.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$, mit Crotonsäureester zu Oxalcrotonsäureester, mit Aceton zu Acetonoxalester zu condensieren. Mit Zink und Jodalkylen liefern die Oxalester die sog. Dialkyloxalester (S. 384). Mit Ferrocyanwasserstoffsäure liefert der Oxalester eine wohlkrystallisirende Verbindung $C_6H_{10}O_4.H_4Fe(CN)_6$ (B. **34**, 2692); mit $SbCl_5$ entsteht aus Oxalaethylester $Cl_4SbC_2H_4OCO.COOC_2H_3(SbCl_4)_2$ (B. **35**, 1120). **Oxalsäureaethylenester** $\begin{matrix}COO.CH_2\\COO.CH_2\end{matrix}$, F. 143°, Kp.$_9$ 197° (B. **27**, 2941).

Halbortho-oxalsäureabkömmlinge. Dichloroxalsäureester: Durch Einwirkung von PCl_5 auf die neutralen Oxalester wird eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch 2Cl-Atome ersetzt:

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix}CCl_2OC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + POCl_3.$$

Die so entstehenden Ester sind als *Dichloroxalsäureester* bezeichnet worden (B. **28**, 61 Anm.). Durch Fractioniren unter stark vermindertem Druck kann man sie von unverändertem Oxalester trennen. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfallen die Dichloroxalsäureester in Chloralkyle und *Alkyloxalsäurechloride* (s. u.).

Dichloroxalsäure-dimethylester $CCl_2(OCH_3).CO_2CH_3$, Kp.$_{12}$ 72°, D_3 1,3591. **Dichloroxalsäurediaethylester,** Kp.$_{10}$ 85°, **Dichloroxalsäuredi-n-propylester,** Kp.$_{10}$ 107°.

Dichloroxalaethylestersäurechlorid $COCl.CCl_2.OC_2H_5$, Kp. 140°, entsteht aus Trichlorvinylaethylaether $CCl_2{:}CClOC_2H_5$ durch Aufnahme von Sauerstoff (A. **308**, 324).

Halborthooxalester entstehen durch Umsetzung von Dichloroxalsäureestern mit Natriumalkoholaten in Aether:

$$CO_2C_2H_5CCl_2OC_2H_5 + 2C_2H_5ONa = CO_2C_2H_5.C(OC_2H_5)_3 + 2NaCl.$$

Tetramethyloxalester $C(OCH_3)_3.COOCH_3$, Kp.$_{12}$ 76°, D. 1,1312. **Tetraaethyloxalester,** Kp.$_{12}$ 98° (A. **254**, 31).

Das Anhydrid der Oxalsäure ist nicht bekannt. Beim Versuch das Anhydrid darzustellen, zerfällt es sofort in CO und CO_2. Dagegen kennt man die Chloride und Anhydride der Alkyloxalsäuren und vielleicht das Oxalchlorid.

Alkyloxalsäurechloride erhält man durch Einwirkung von $POCl_3$ auf alkyloxalsaure Kaliumsalze. Am zweckmässigsten stellt man sie durch Kochen der Dichloroxalsäureester unter gewöhnlichem Druck bis zum Aufhören der Chloralkyl-Entwicklung dar (A. **254**, 26). Sie zeigen die Reactionen eines Säurechlorids (S. 298). Mit Benzolkohlenwasserstoffen und Al_2Cl_6 geben sie Phenylglyoxylsäureester und Homologe (B. **14**, 1689; **29**, R. 511, 546). Bei 200° zerfallen sie in Kohlenoxyd und Chlorkohlensäureester (C. 1897 I, 407).

Methyloxalsäurechlorid $COCl.CO_2CH_3$, Kp. 119°, D_{20} 1,3316. **Aethyloxalsäurechlorid** $COCl.CO_2C_2H_5$, Kp. 135°, D 1,2223. **n-Propyloxalsäurechlorid,** Kp. 153°. **Isobutyloxalsäurechlorid,** Kp. 164°. **Amyloxalsäurechlorid,** Kp. 184°. Durchdringend und angreifend riechende Flüssigkeiten.

Aethyloxalsäureanhydrid $(C_2H_5OCO.CO)_2O$, Kp.$_{100}$ 135°, entsteht durch Erhitzen von Aethyloxalsäurechlorid mit Natriumacetat und Fractioniren des entstehenden primären Produktes (C. 1900 II, 174).

Oxalylchlorid $C_2O_2Cl_2$ (?), Kp. 70°, noch nicht von $POCl_3$ frei erhalten, soll sich bei der Einwirkung von $2PCl_5$ auf $(COOC_2H_5)_2$ bilden (B. **25**, R. 110).

Amide der Oxalsäure.

Von der Oxalsäure leiten sich zwei Amide ab, die der Aethyloxalsäure entsprechende *Oxaminsäure* und das dem Oxalester entsprechende *Oxamid*; daran schliesst sich das *Oximid:*

$COOC_2H_5$	$CONH_2$	$COOC_2H_5$	$CONH_2$	$CO\diagdown NH$ (?)
$COOH$	$COOH$	$COOC_2H_5$	$CONH_2$	$CO\diagup$
Aethyloxalsäure	Oxaminsäure	Oxalester	Oxamid	Oximid.

Oxaminsäure $CONH_2.COOH$ schmilzt bei 210° unter Zersetzung. Das oxaminsaure Ammonium entsteht 1. aus oxalsaurem Ammoniak durch Erhitzen (Balard 1842), 2. aus Oxamid und 3. aus dem Ester, dem Oxamäthan, durch Kochen mit Ammoniak (B. **19**, 3229; **22**, 1569). Durch Salzsäure wird die Oxaminsäure aus ihrem Ammoniumsalz als schwer lösliches krystallinisches Pulver abgeschieden.

Oxaminsäureester entstehen durch Einwirkung von trockenem NH_3-Gas oder alkoholischem Ammoniak auf Oxalester: **Oxaminsäureaethylester, Oxamaethan** $CONH_2.CO_2C_2H_5$, F. 114° (Boullay und Dumas, 1828).

Theoretisch wichtig ist das Verhalten von Oxamaethan gegen PCl_5, welches zunächst einen Abkömmling der Halborthooxalsäure, den Oxamin-

chloridsäure-aethylester, *Oxamaethanchlorid*, bildet (vgl. Dichloroxalsäureester S. 507), der unter Abspaltung von einem Molecül HCl in **Oximidchloridsäure-aethylester** übergeht. Dieser gibt unter Verlust eines zweiten Molecüls HCl **Cyankohlensäureester** (S. 510) (Wallach, A. **184**, 1):

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CONH_2 \\ \text{Oxamaethan} \end{array} \xrightarrow{PCl_5} \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl_2NH_2 \\ \text{Oxaminchlorid-} \\ \text{säureaethylester} \end{array} \xrightarrow{-HCl} \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ CCl{=}NH \\ \text{Oximidchlorid-} \\ \text{säureaethylester} \end{array} \xrightarrow{-HCl} \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ C{\equiv}N \\ \text{Cyankohlen-} \\ \text{säureester.} \end{array}$$

Oxaminorthosäuretrimethylaether $CONH_2.C(OCH_3)_3$, F. 115°, entsteht durch Erhitzen von Halborthooxalsäuremethylester mit wasserfreiem methylalkoholischem Ammoniak.

Methyloxaminsäure $CONH(CH_3).CO_2H$, F. 146°. **Aethyloxaminsäure** $CONH(C_2H_5).CO_2H$, F. 120°. **Diaethyloxaminsäure** $CON(C_2H_5)_2.CO_2H$, Kp. 254°. *Diaethyloxamaethan* entsteht durch Einwirkung von Diaethylamin auf Oxalsäureester und gibt beim Destilliren mit Kalilauge wieder Diaethylamin. Es beruht hierauf ein Verfahren zur Trennung der primären, secundären und tertiären Amine (vgl. S. 187). **Oxanilsäure** s. Bd. II.

Oxalimid $\begin{array}{c} CO \\ \cdot \\ CO \end{array}\!\!>NH$ (?), aus Oxaminsäure und PCl_5 oder PCl_3O (B. **19**, 3229); wahrscheinlich ist das Molecül doppelt so gross.

Oxamid $C_2O_2(NH_2)_2$ scheidet sich beim Schütteln der neutralen Oxalsäureester mit wässerigem Ammoniak (1817 Bauhof) als weisses, krystallinisches Pulver aus, das in Wasser und Alkohol unlöslich ist. Es entsteht ebenfalls beim Erhitzen von Ammoniumoxalat (1830 Dumas, 1834 Liebig), aus Dicyan C_2N_2 bei der Einwirkung von Wasser und einer geringen Menge Aldehyd (S. 512), ferner durch directe Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Wasserstoffhyperoxyd ($2CNH + H_2O_2 = C_2O_2N_2H_4$). Beim Erhitzen sublimirt das Oxamid theilweise, indem der grösste Theil Zersetzung erleidet. Mit Wasser auf 200° erhitzt, verwandelt es sich in oxalsaures Ammonium. Durch P_2O_5 geht es in Dicyan über.

Alkyloxamide entstehen durch Einwirkung primärer Amine auf Oxalester. Sym. **Dimethyloxamid** $(CONHCH_3)_2$, F. 210°. Sym. **Diaethyloxamid** $(CONHC_2H_5)_2$, F. 179°. **Tetramethyloxamid** $[CON(CH_3)_2]_2$, F. 80°, wird aus Dimethylharnstoffchlorid mit Natrium erhalten (B. **28**, R. 234). **Oxanilid** s. Bd. II.

Durch Einwirkung von PCl_5 auf diese alkylirten Oxamide entstehen aus den zuerst gebildeten Amidchloriden unter Abspaltung von 3HCl *Glyoxalin*-abkömmlinge (Wallach, A. **184**, 33; Japp, B. **15**, 2420): aus Dimethyloxamid: *Chloroxalmethylin*, aus Diaethyloxamid: *Chloroxalaethylin*

$$\begin{array}{c} CONHCH_3 \\ | \\ CONHCH_3 \\ \text{Dimethyloxamid} \end{array} \xrightarrow{2PCl_5} \begin{array}{c} CCl_2NHCH_3 \\ | \\ CCl_2NHCH_3 \\ \text{Dimethyloxamid-} \\ \text{tetrachlorid} \end{array} \xrightarrow{-2HCl} \begin{array}{c} CClNCH_3 \\ | \\ CClNCH_3 \\ \text{Dimethylox-} \\ \text{imiddichlorid} \end{array} \xrightarrow{-HCl} \begin{array}{c} CH{-}N(CH_3) \\ \| \\ CCl{-}N \end{array}\!\!>CH \\ \text{Chloroxalmethylin} \end{array}$$

Oxamidoessigsäure, *Amidooxalylglycocoll* $NH_2CO.CO.NH.CH_2CO_2H$, schmilzt bei 224—228° unt. Zers., und **Oxalyldiglycocoll**, *Oxamiddiessigsäure*

$CO_2H.CH_2NH.CO.CO.NH.CH_2CO_2H$ entstehen aus Oxamaethan beziehungsweise Oxalester und Glycocoll (B. **30**, 580).

Diaethyldinitrooxamid $\frac{NO_2}{C_2H_5}>N.CO.CO.N<\frac{NO_2}{C_2H_5}$, F. 35°, gibt mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt Aethylnitramin (C. 1898 I, 373).

Hydrazide und Hydroxyamid der Oxalsäure. **Semioxamazid** $NH_2CO.CONH.NH_2$ schmilzt bei 220° unt. Zers., entsteht aus Oxamaethan und Hydrazin und gibt wie das Semicarbazid mit Aldehyden und Ketonen Condensationsproducte (B. **30**, 585). **Oxalhydrazid** $NH_2NH.CO.CONH.NH_2$ zersetzt sich bei 235° unter Braunfärbung. Es entsteht durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Oxalester (J. pr. Ch. [2] **51**, 194).

Hydroxyloxamid $NH_2.CO.CONH.OH$, F. 159°, aus Oxamaethan und Hydroxylamin. **Acetoxyloxamid** $NH_2.CO.CO.NHOCO.CH_3$, F. 173°, zersetzt sich mit Essigsäureanhydrid auf 110° erhitzt in Cyanursäure (S. 489) und Essigsäure (A. **288**, 314; vgl. C. 1901 II, 210, 409). **Amidoximoxalsäure** $HO\,CO.C(NOH)NH_2$ s. A. **321**, 357.

Nitrile der Oxalsäure.

Einer Dicarbonsäure entsprechen 2 Nitrile: eine Nitrilsäure oder ein Halbnitril und ein Dinitril. Die der Oxalsäure entsprechende Nitrilsäure, die Cyankohlen-, Cyanameisensäure oder Oxalnitrilsäure ist nur in Form ihrer Ester existenzfähig. Das Dinitril der Oxalsäure ist das Dicyan. Die systematischen Beziehungen dieser Nitrile zu der Oxalsäure finden ihren Ausdruck in der Entstehung aus den Oxaminsäureestern beziehungsweise dem Oxamid unter Abspaltung von Wasser und dem Uebergang in Oxalsäure unter Aufnahme von Wasser und Abspaltung von Ammoniak:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CONH_2 \\ \text{Oxamaethan} \end{array} \xrightarrow{-H_2O} \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ CN \\ \text{Cyankohlensäureaethylester} \end{array} \qquad \begin{array}{l} CONH_2 \\ CONH_2 \\ \text{Oxamid} \end{array} \xrightarrow{-2H_2O} \begin{array}{l} CN \\ CN \\ \text{Dicyan.} \end{array}$$

Cyankohlensäureester, *Cyanameisensäureester*, *Nitrilooxalsäureester* entstehen durch Destillation von Oxaminsäureestern mit P_2O_5 oder PCl_5 (S. 508), sowie aus Cyanimidokohlensäureaether (s. u.). **Cyankohlensäuremethylester** $CN.CO_2CH_3$, Kp. 100°. **Cyankohlensäureaethylester**, Kp. 115°. Sie bilden scharf riechende Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich sind, aber dadurch allmählich in CO_2, Blausäure und Alkohole zersetzt werden. Durch Zink und Salzsäure werden sie in *Glycocoll* (S. 411) übergeführt. Mit conc. Salzsäure zerfallen sie in *Oxalsäure*, Ammoniumchlorid und Alkohole. Durch Brom oder gasförmige HCl bei 100° wird der Aethylester in eine polymere krystallinische Verbindung verwandelt, die bei 165° schmilzt und durch Einwirkung von Alkalien in der Kälte Salze der Paracyankohlensäure, wie $(CN.CO_2K)n$ bildet.

Cyanimidokohlensäureaether, *Nitrilooxalsäureimidoaether* $CN.C(:NH)OC_2H_5$, $Kp._{30}$ 50°, entsteht aus Chlorcyan oder Bromcyan, Wasser, Alkohol und Cyankalium, sowie aus Cyankalium in Wasser und Aethylhypochlorit (S. 166), wobei folgende Zwischenproducte anzunehmen sind:

$$KN{:}C + C_2H_5OCl \longrightarrow \underset{Cl}{KN{:}C.OC_2H_5} \longrightarrow \underset{ClC{:}NK}{KN{:}C.OC_2H_5} \xrightarrow{H_2O} \underset{CN}{HN{:}C.OC_2H_5}$$

Diese Reaction spricht für die Formel K.N:C für Cyankalium, da sie sich mit der Formel KCN nicht recht erklären lässt (A. **287**, 273). Der Cyanimidokohlensäureaether bildet ein gelbliches, süss und zugleich stechend riechendes Oel. Mit conc. Salzsäure gibt er Salmiak und Cyankohlensäureester.

Chloraethylimidoformylcyanid, *Nitriloxalsäureaethylimidchlorid* $CN.C(:NC_2H_5)Cl$, Kp. 126°, aus Chlorcyan und Aethylisocyanid (A. **287**, 302).

Als ein eigenthümliches Derivat der Cyankohlensäure ist die **Cyanmethazonsäure** $NC.CH:N(O).C\leqslant^{CN}_{NOOH}$, Kp.$_{12}$ 161°, zu betrachten. Sie entsteht aus Jodacetonitril mit Silbernitrit, indem 2 Mol. des zunächst gebildeten Nitroacetonitrils (S. 407) sich unter Wasseraustritt vereinigen. Die Cyanmethazonsäure wird durch Salzsäure in NH_3, NH_2OH und Oxalsäure gespalten (B. **34**, 867).

Cyanorthoameisensäureester, *Triaethoxylacetonitril, Orthooxalnitrilsäureaethylaether* $CN.C(OC_2H_5)_3$, Kp. 160° (A. **229**, 178).

Trinitroacetonitril $CNC(NO_2)_3$, F. 41,5°, explodirt bei 220° (s. Fulminursäure S. 275).

Dicyan, *Oxalsäurenitril [Aethandinitril]* CN.CN findet sich in geringer Menge in den Hochofengasen. Es wurde 1815 von Gay Lussac durch Erhitzen von Quecksilbercyanid zuerst dargestellt (S. 266); leichter erfolgt die Umsetzung bei Zusatz von $HgCl_2$:

$$Hg(CN)_2 = C_2N_2 + Hg. \quad Hg(CN)_2 + HgCl_2 = C_2N_2 + Hg_2Cl_2.$$

Ebenso verhalten sich Silbercyanid und Cyangold.

Auf nassem Wege stellt man Cyan durch Erwärmen des Gemisches einer Lösung von SO_4Cu und CNK dar, wobei das zunächst gefällte $Cu(CN)_2$ in Cyan und $Cu_2(CN)_2$ zerfällt (B. **18**, R. 321):

$$2SO_4Cu + 4CNK = Cu_2(CN)_2 + (CN)_2 + 2SO_4K_2.$$

Theoretisch wichtig ist die Bildung von Cyan durch Erhitzen von Ammoniumoxalat und aus Oxamid mit P_2O_5, sowie die Entstehung beim Ueberspringen von Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre (1859 Morren).

Eigenschaften und Umwandlungen. Das Dicyan ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes, giftiges Gas. Beim Abkühlen auf —25°, oder bei mittlerer Temperatur unter einem Druck von 5 Atmosphären, verdichtet es sich zu einer beweglichen Flüssigkeit, D. 0,866, die bei —34° krystallinisch erstarrt und bei —21° siedet. Es brennt mit blauer, röthlich gesäumter Flamme. Wasser löst 4 Vol., Alkohol 23 Vol. des Gases.

Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel und zersetzen sich zu oxalsaurem und ameisensaurem Ammonium, Cyanwasserstoff und Harnstoff, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, der sog. Azulmsäure $C_4H_5N_5O$. In wässeriger Kalilösung löst sich das Dicyan zu Cyankalium und isocyansaurem Kalium. Während bei diesen Reactionen eine Spaltung des Dicyan-

molecüls stattfindet, bildet sich bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd in der wässerigen Lösung nur Oxamid. Bei Gegenwart von Mineralsäuren entsteht Oxalsäure: $C_2N_2 + 4H_2O = C_2O_4H_2 + 2NH_3$. Beim Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure entsteht Glycocoll (S. 411). Cyan vereinigt sich mit Acetylaceton (S. 375), mit Natriumacetessigester (S. 442) und mit Natriummalonsäureester (S. 514).

Paracyan. Beim Erhitzen von Quecksilbercyanid oder von Cyanurjodid hinterbleibt eine amorphe dunkle Substanz, das Paracyan, ein polymeres Cyan $(C_2N_2)n$, das durch starkes Erhitzen wieder in Dicyan umgewandelt wird. Mit Kalilauge bildet es cyansaures Kalium.

Thioamide. Rubeanwasserstoff $CSNH_2.CSNH_2$ und **Flaveanwasserstoff** $CS.NH_2.CN$ entstehen bei der Einwirkung von H_2S auf Cyan. Aus CCl_3H, in dem der Rubeanwasserstoff schwer löslich ist, krystallisirt der Flaveanwasserstoff in gelben, durchsichtigen flachen Nadeln, die bei 87—89° unter Zersetzung schmelzen (A. **254**, 262). Rubeanwasserstoff bildet gelbrothe Krystalle. Durch primäre Basen werden die Amidogruppen durch Alkylamidogruppen ersetzt (A. **262**, 354). Mit Aldehyden verbindet sich der Rubeanwasserstoff unter Wasserabspaltung (B. **24**, 1027). **Chrysean** $CN.CH\overset{SH}{\text{——}}NH\overset{HS}{\text{——}}CH.CN$ entsteht aus CNK mit H_2S oder Thioformamid $HCSNH_2$; es condensirt sich mit Aldehyden und mit Aceton zu cycl. Substanzen, sog. *Dihydroazdithinen:* $NH<\begin{matrix}CH(CN).S\\CH(CN).S\end{matrix}>CHR$ (B. **33**, 1774).

Diamidooxalaether entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Dichloroxalsäureester, sie konnten noch nicht rein gewonnen werden. Anilin setzt sich in kalter aetherischer Lösung mit Dichloroxalaether zu **Dianilidooxalaether** $CO_2C_2H_5.C(NHC_6H_5)_2.OC_2H_5$ um, eine dicke, in Aether lösliche Flüssigkeit, aus deren aetherischer Lösung Salzsäure bei 0° das Dichlorhydrat $CO_2C_2H_5C(NHC_6H_5.HCl)_2OC_2H_5$ fällt. Gemischte Diamidoaether erhält man z. B. durch Einwirkung von wasserfreiem Ammoniakgas auf die abgekühlte aetherische Lösung von Monophenylimidooxalsäuredimethylaether; so entsteht der **Amidoanilidooxalsäuremethylester** $CO_2CH_3.C(NH_2)(NHC_6H_5).OCH_3$, F. 215°.

Imidooxalaether: Monoimidooxalaether $CO_2C_2H_5.C(:NH)OC_2H_5$, Kp.$_{18}$ 73°, aus Diimidooxalaether mit der berechneten Menge $^1/_{10}$n-Salzsäure (A. **288**, 289). **Phenylimidooxalsäuremethylaether** $CO_2CH_3.C(=NC_6H_5)OCH_3$.

Diimidooxalaether $C_2H_5O.(NH)C\_C(NH).OC_2H_5$, F. 25°, Kp. 170°. Sein Chlorhydrat wird durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung von Cyan (B. **11**, 1418) erhalten (vgl. S. 258, 310); liefert mit alkoholischem NH_3: **Oxalamidin** $NH_2(NH)C\_C(NH)NH_2$ (B. **16**, 1655).

Carbohydrazidin, *Oxaldiimidodihydrazid* $\begin{matrix}HN:C.NH.NH_2\\HN:\dot{C}.NH.NH_2\end{matrix}$, weisse flache Nadeln, die sich beim Erhitzen rothbraun färben, ohne bei 250° zu schmelzen. Es entsteht durch Vereinigung von Cyan mit Hydrazin. **Dibenzalcarbohydrazidin,** F. 218° (J. pr. Ch. [2] **50**, 253).

Oxaldihydroxamsäure $[C:(NOH)OH]_2$, F. 165°, entsteht aus Oxalester mit Hydroxylaminlösung (B. **27**, 799, 1105).

Oxaldiamidoxim $[C(N.OH)NH_2]_2$, schmilzt bei 196° unter Zersetzung. Es entsteht durch Einwirkung von NH_2OH, 1. auf Cyan (B. **22**, 1931), 2. auf Cyananilin (B. **24**, 801), 3. auf Rubeanwasserstoff (B. **22**, 2306). Sein Dibenzoylderivat schmilzt bei 222° (B. **27**, R. 736).

Chloroximidoessigester, *Aethoxalsäurecximchlorid* $CO_2C_2H_5.C(:NOH)Cl$, F. 80°, aus Chloracetessigester mit rauch. Salpetersäure und aus Essigesternitrolsäure mit conc. Salzsäure (B. **28**, 1217). Aehnlich werden aus Chloracetessigester mit Diazobenzolchlorid **Chlorphenylhydrazidoessigester,** *Oxalesterphenylhydrazidchloride* $CO_2R.C(:NNHC_6H_5)Cl$ gewonnen (C. 1902 II, 187).

Essigesternitrolsäure, *Aethoxalnitrolsäure* $CO_2C_2H_5.C(:NOH).NO_2$, F. 69°, aus Isonitrosoacetessigester mit Salpetersäure (D. 1,2) (B. **28**, 1217).

Formazylcarbonsäure $CO_2H.C\begin{cases}N{=}N.C_6H_5\\N{-}NHC_6H_5\end{cases}$, schmilzt rasch erhitzt bei 162° unter Zersetzung. Sie entsteht durch Verseifen ihres Esters, welcher durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid 1. auf das Hydrazon des Mesoxalsäureesters, 2. auf Natriummalonsäureester, 3. auf Acetessigester gewonnen wird. Wie die Oxalsäure in Ameisensäure und CO_2, so zerfällt die Formazylcarbonsäure in Formazylwasserstoff (S. 269) und CO_2 (B. **25**, 3175, 3201).

Die Ureïde der Oxalsäure: *Parabansäure* und *Oxalursäure* werden später im Anschluss an die *Harnsäure* (s. d.) abgehandelt.

Die Malonsäuregruppe.

Malonsäure *[Propandisäure]* $CH_2(CO_2H)_2$, F. 132°. Die Malonsäure findet sich als Calciumsalz in den Zuckerrüben. 1. Entdeckt wurde die Malonsäure 1858 von Dessaignes bei der Oxydation der *Aepfelsäure* $CO_2H.CH(OH)CH_2CO_2H$ mit Kaliumdichromat (daher der Name von *malum*, Apfel); ähnlich wird sie aus Quercit mit Kaliumpermanganat erhalten (B. **29**, 1764) Sie entsteht auch 2. bei der Oxydation der *Hydracrylsäure* und 3. bei der Oxydation von *Propylen* und *Allylen* mit MnO_4K. 4. Synthetisch wurde die Malonsäure fast gleichzeitig 1864 von Kolbe und Hugo Müller durch Umwandlung von Chloressigsäure in Cyanessigsäure, die der Malonsäure entsprechende Nitrilsäure, und Verseifen mit Kalilauge dargestellt. 5. Durch Spaltung der *Barbitursäure* oder des *Malonylharnstoffs* (s. d.) 6. Aus Oxalessigester (s. d.) durch Destillation unter gewöhnlichem Druck entsteht Malonsäureester und CO (B. **27**, 795).

Bei der Darstellung der Malonsäure geht man gewöhnlich von dem chloressigsauren Kalium oder Natrium aus, führt es in wässeriger Lösung mit Cyankalium in cyanessigsaures Kalium über und verseift alsdann mittelst Kalilauge oder Salzsäure (B. **18**, 1358; A. **204**, 225; C. 1897 I, 282). Um direct den Malonsäureester zu gewinnen, verdampft man die Lösung des Cyanides, übergiesst den Rückstand mit absolutem Alkohol und leitet HCl-Gas ein (A. **218**, 131), oder behandelt mit SO_4H_2 und Alkohol (C. 1897, I, 282).

Eigenschaften. Die Malonsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, sie krystallisirt in triklinen Tafeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt sie in Essigsäure und CO_2. Durch Halogene wird sie substituirt (S. 515) und weiterhin in halogensubstituirte Essigsäuren und CO_2 zerlegt.

Salze: **Baryumsalz** $C_3H_2O_4Ba + 2H_2O$; **Calciumsalz** $C_3H_2O_4Ca + 2H_2O$ in kaltem Wasser sehr schwer löslich. **Silbersalz** $C_3H_2O_4Ag_2$, krystallinisch.

Ester. Malonaethylestersaures Kalium aus dem Ester mit alkoholischer Kalilauge, liefert bei der Electrolyse: Aethylenbernsteinsäureester (S. 503, 518; vergl. a. C. 1900 II, 171).

Die neutralen Malonsäureester werden entweder aus cyanessigsaurem Kalium oder aus Malonsäure durch Behandlung mit Alkoholen und Salzsäure dargestellt. Für den *Aufbau der Polycarbonsäuren* sind diese Verbindungen von der grössten Bedeutung geworden durch ihre Fähigkeit, die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe gegen Natrium auszutauschen.

Geschichte. Zuerst wurde auf diese Eigenschaft 1874 von van 't Hoff sen. (B. 7, 1383) hingewiesen und auf die Möglichkeit, mit ihrer Hilfe die homologen Malonsäuren zu gewinnen. Aber erst die umfassenden, von Conrad im Jahre 1879 begonnenen Versuche zeigten, dass die Malonsäureester an Werth für synthetische Reactionen den Acetessigestern (S. 436, 440) kaum nachstehen (A. **204**, 121).

Methylester $CH_2(CO_2CH_3)_2$, Kp. 181°. **Aethylester,** Kp. 198°, D_4^{15} 1,068. Durch Natriumaethylat in alkoholischer Lösung entstehen aus ihm die Na-Verbindungen $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ (S. 516) und $CNa_2(CO_2C_2H_5)_2$ (?) (B. 17, 2783: **24**, 2889; vgl. **32**, 1876). Aluminiummalonester $Al[CH(CO_2C_2H_5)_2]_3$, F. 95°, entsteht bei der Einwirkung von Aluminiumamalgam auf Malonester (C. 1900 I, 12). In wässerigen Alkalien löst sich Malonsäureester nicht auf. Mit Jod liefern die beiden Natriummalonsäureester: Aethan- und Aethylentetracarbonsäureester (s. d.). Durch Electrolyse von Natriummalonsäureester entsteht: Aethantetracarbonsäureester (B. **28**, R. 450). Mit Halogenalkylen liefern die Natriummalonsäureester die Ester der homologen Malonsäuren (B. **28**, 2616). Lässt man Natrium bei 70—90° auf Malonsäureester einwirken, so entsteht unter Abspaltung von Alkohol die Dinatriumverbindung des Acetontricarbonsäureesters, bei 145° entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Dinatriumacetontricarbonsäureester unter Abspaltung von noch zwei Molekülen Alkohol der Trinatrium-phloroglucintricarbonsäureester (B. **32**, 1272):

$$CO_2C_2H_5CHNa.CO.CNa(CO_2C_2H_5)_2 + CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = C_6O_3Na_3(CO_2C_2H_5)_3 + 2C_2H_5OH.$$

Mit Aldehyden condensiren sich die Malonsäureester sowohl unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid, von Salzsäure als bei Gegenwart kleiner Mengen Ammoniak, Diaethylamin und Piperidin. In letzterem Falle entstehen als Zwischenproducte Körper wie Aethylidenbispiperidin, die sich mit Malonsäureester zu Aethylidenbismalonsäureester umsetzen (B. **31**, 2585).

Mit Cyan vereinigt sich Malonsäureester bei Gegenwart von etwas Natriumaethylat zu **Cyanimidoisobernsteinsäureester** $\begin{matrix} HN \\ CN \end{matrix}\!>\!C.CH(CO_2C_2H_5)_2$, F. 93° und zu der Dinatriumverbindung des **Diimidooxalyldimalonsäureesters** $HN{:}C\_CNa(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **31**, 2946).
$HN{:}C\_CNa(CO_2C_2H_5)_2$

Mit Diazobenzolchlorid geben die Malonsäureester: Phenylhydrazonmesoxalsäureester (s. d.).

Malonsäureanhydrid $CH_2\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!O$ ist nicht bekannt (vgl. S. 501).

Chloride der Malonsäure: **Malonaethylestersäurechlorid** $CO_2C_2H_5.CH_2.COCl$ aus malonaethylestersaurem Kalium mit PCl_5, Kp. 170—180° (B. **25**, 1504). **Malonylchlorid** $CH_2(COCl)_2$, Kp.$_{27}$ 58°, mit $SOCl_2$ aus Malonsäure (B. **24**, R. 322).

Malonaminsäureester $CO_2C_2H_5.CH_2.CO.NH_2$, F. 50°, aus salzsaurem Monimidomalonsäureester durch Erwärmen (B. **28**, 479). **Malonamid** $CH_2(CONH_2)_2$, F. 170°; Gesetzmässigkeiten bei der Bildung von Amiden der Malonsäurereihe s. B. **35**, 844. **Imidomalonamid** $NH_2CO.CH_2.C(:NH)NH_2$. **Malonhydrazid** $CH_2(CO.NH.NH_2)_2$, F. 152° (J. pr. Ch. [2] **51**, 187).

Nitrile der Malonsäure: **Cyanessigsäure**, *Nitrilomalonsäure*, *Halbnitril der Malonsäure* $CN.CH_2CO_2H$ (S. 513), F. 70° (B. **27**, R. 262), in Wasser leicht löslich, zerfällt gegen 165° in CO_2 und *Acetonitril* (S. 309). **Cyanessigsäureaethylester** $CN.CH_2CO_2C_2H_5$, Kp. 207°, liefert wie der Malonsäureester Natriumverbindungen (C. 1900 II, 38), mit deren Hilfe der Wasserstoff der CH_2-Gruppe durch Alkyle (B. **20**, R. 477) und Säureradicale (B. **21**, R. 353) ersetzt werden kann; ebenso verhält sich **Cyanacetamid** $CNCH_2CONH_2$, F. 118°, aus dem Ester mit NH_3 gewonnen. **Cyanacethydrazid** $CNCH_2CO.NHNH_2$, F. 114° (J. pr. Ch. [2] **51**, 186).

Malonitril, *Methylencyanid* $CH_2(CN)_2$, F. 30°, Kp. 218°, aus Cyanacetamid mit P_2O_5 (C. 1897 I, 32). Es ist löslich in Wasser und liefert mit ammoniakalischer Silberlösung $CAg_2(CN)_2$ (B. **19**, R. 485), mit Hydrazin: **Diamidopyrazol** $C_3N_2H_2(NH_2)_2$ (B. **27**, 690). S. a. Cyanoform.

Methenylamidoximessigsäure $NH_2(HON):C.CH_2CO_2H$, F. 144° (B. **27**, R. 261; A. **321**, 357). **Nitrilomalonimidoxim**, *Cyanaethenylamidoxim* $CN.CH_2.C(:N.OH)NH_2$, F. 124—127°. **Malondihydroxamsäure** $CH_2[C(:NOH)OH]_2$, F. 154° (B. **27**, 803). **Malondiamidoxim** $CH_2.[C(:N.OH)NH_2]_2$, F. 163–167° (B. **29**, 1168).

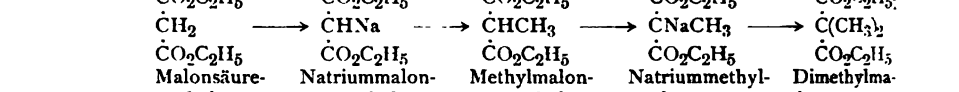
Die Ureïde der Malonsäure werden später im Anschluss an die *Harnsäure* abgehandelt.

Halogensubstituirte Malonsäuren entstehen durch Einwirkung von Chlor (oder Sulfurylchlorid), Brom oder Jod und Jodsäure auf Malonsäure oder deren Ester (B. **35**, 1374, 1813): **Monochlormalonsäure** $CHCl(COOH)_2$, Aethylester, Kp. 222°. **Monobrommalonsäure** $CHBr(COOH)_2$, Kp. 113° u. Z.; Methylester, Kp. 215—225°. **Dichlormalonsäure** $CCl_2(COOH)_2$, Aethylester, Kp. 231—234°; Amid, F. 203°. **Dibrommalonsäure** $CBr_2(COOH)_2$, F. 147° u. Z., Dimethylester, F. 64°. **Dijodmalonsäure** $CJ_2(COOH)_2$, aus Malonsäure mit Jod und Jodsäure in Ameisensäure, zersetzt sich ungemein leicht; ihr Methylester, F. 80°, kann aus Dibrommalonester durch Umsetzung mit JK erhalten werden. — Die Mono- und Dihalogenmalonsäuren verknüpfen die Malonsäure mit der *Tartronsäure* und der *Mesoxalsäure*. **Monobrom-** und **Monojodcyanessigester** $CNCHXCO_2R$ werden aus Natriumcyanessigester mit Brom oder Jod in der Kälte erhalten; bei höherer Temperatur entstehen Dicyanbernsteinsäure- und Tricyantrimethylentricarbonsäureester (C. 1900 II, 38, 1202). **Dibrommalonitril**, F. 65° (C. 1897 I, 32).

Die Alkylmalonsäuren.

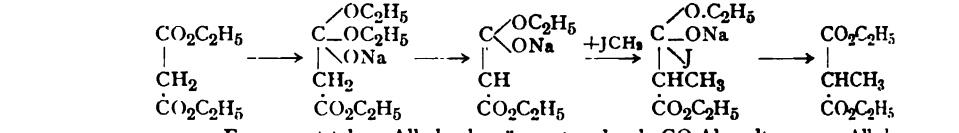
Von den allgemeinen Bildungsweisen dienen zur Darstellung von Alkylmalonsäuren besonders 1. die Reaction 5a (S. 502): Ueberführung von α-Halogenfettsäuren in α-Cyanfettsäuren, die Halbnitrile der homologen Malonsäuren und 2. die Reaction 6 (S. 503): Ersatz der Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe in Malonsäureestern

durch Alkyle. Zunächst stellt man mittelst Natriumaethylat die Mononatriummalonsäureester dar, dieselben liefern mit Jodalkylen Monoalkylmalonsäureester. Diese vermögen abermals Mononatriumalkylmalonsäureester zu liefern, die man mit Halogenalkylen in Dialkylmalonsäureester umwandeln kann, z. B.:



Malonsäure-aethylester — Natriummalonsäureaethylester — Methylmalonsäureaethylester — Natriummethylmalonsreester — Dimethylmalonsreester.

Wie beim Acetessigester (S. 436) hat man die Reaction auch gedeutet durch Addition von Natriumaethylat an die Carboxaethylgruppe, Abspaltung von Alkohol unter Bildung einer Doppelbindung, an welche sich das Halogenalkyl addirt, worauf sich Halogennatrium abspaltet (A. **280**, 264):



Ferner entstehen Alkylmalonsäureester durch CO-Abspaltung aus Alkyloxalessigestern (B. **31**, 551). Einige Dialkylmalonsäuren bilden sich bei der Oxydation verwickelter zusammengesetzter Kohlenstoffverbindungen, z. B. die Dimethylmalonsäure durch Oxydation von unsymm. Dimethylaethylenbernsteinsäure, Mesitonsäure, Campher u. a. m. Durch die Entstehung der Dimethylmalonsäure auf diesem Weg wird in den genannten Verbindungen das Vorhandensein der Atomgruppirung $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C-\\C\equiv\end{matrix}$ bewiesen.

Sämmtliche Mono- und Dialkylmalonsäuren spalten beim Erhitzen CO_2 ab und gehen in Mono- (B. **27**, 1177) *und Dialkylessigsäuren über* (S. 501).

Ueber die Affinitätsgrössen der Alkylmalonsäuren s. Z. physik. Ch. 8. 452, über die Verseifungsgeschwindigkeit der Alkylmalonsäureester s. B. **29**, 1864.

Isobernsteinsäure, *Aethylidenbernsteinsäure, Methylmalonsäure [Methylpropandisäure]* $CH_3CH(COOH)_2$, schmilzt bei 130° unter Zers.; sie ist isomer mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure oder Aethylenbernsteinsäure (S. 504) Sie entsteht 1. aus α-Chlor- und α-Brompropionsäure (B. **18**, 209) mit CNK, 2. aus Natriummalonsäureester mit JCH_3. Erhitzt man Aethylidenbromid $CH_3.CHBr_2$ mit Cyankalium und Alkalien, so entsteht nicht Aethylidenbernsteinsäure, sondern durch moleculare Umlagerung gew. Aethylenbernsteinsäure.

Sie ist in Wasser leichter löslich als die Aethylenbernsteinsäure und zerfällt über den Schmelzpunkt erhitzt in CO_2 und Propionsäure (S. 284).

Methylester, Kp. 179°. **Aethylester**, Kp. 196°. **Diamid**, F. 216°.

α-**Cyanpropionsäureester** $CH_3CH(CN)CO_2C_2H_5$, Kp. 197—198°.

Bromisobernsteinsäure $CH_3CBr(CO_2H)_2$, F. 118—119° (B. **28**, R. 114); **Methylbrommalonsäureester**, Kp.$_{15}$ 115—118° (B. **26**, 2356).

Aethylmalonsäure $C_2H_5.CH(CO_2H)_2$, F. 111°. **Aethylester**, Kp. 200°. **Amid**, F. 216°. **Aethylbrommalonsäureester**, Kp.$_{10}$ 125° (B. **26**, 2357).

Dimethylmalonsäure $(CH_3)_2C(CO_2H)_2$, F. 185° u. Z. (A. **247**, 105). **Aethylester**, Kp. 195°. **Amid**, F. 261°. **Nitril**, F. 32°, Kp.$_{22}$ 64°. Vgl. Bildungsweise 3 oben. Die letzteren beiden Säuren sind isomer mit der Brenzweinsäure und der n-Glutarsäure, (s. S. 504.

Bei den folgenden höheren Alkylmalonsäuren sind die Kochpunkte der Aethylester, in Klammern eingeschlossen, neben die Schmelzpunkte der Säuren gestellt.

Propylmalonsäure $CH_3CH_2CH_2CH(CO_2H)_2$, F. 96° (219—222°). **Isopropylmalonsäure** $(CH_3)_2CH.CH(CO_2H)_2$, F. 87° (213—214°). **Methylaethylmalonsäure** $CH_3(C_2H_5)C(CO_2H)_2$, F. 118° (207—208°). Diese drei Säuren sind isomer mit der Adipinsäure, der Methylglutarsäure, der Aethyl- und den Dimethylbernsteinsäuren (s. S. 504).

Norm. Butylmalonsäure $CH_3(CH_2)_3.CH(CO_2H)_2$, F. 101,5°. **Isobutylmalonsäure**, F. 107° (225°). **Sec. Butylmalonsäure** $CH_3(C_2H_5)CH\ CH(CO_2H)_2$, F. 76° (234°). **Propylmethylmalonsäure** $CH_3(CH_3CH_2CH_2)C(CO_2H)_2$, F. 107° (220—223°). **Isopropylmethylmalonsäure**, F. 124° (221°). **Diaethylmalonsäure**, F. 121° (A. **292**, 134); Chlorid, Kp. 197°; Amid, F. 224° (B. **35**, 854). **Diaethylmalonsäurenitril**, F. 44°, Kp.$_{24}$ 92°.

Pentylmalonsäure $CH_3(CH_2)_4CH(CO_2H)_2$, F. 82°. **Dipropylmalonsäure** $(CH_3CH_2CH_2)_2C(CO_2H)_2$, F. 158°. **Cetylmalonsäure** $CH_3(CH_2)_{15}CH(CO_2H)_2$, F. 122° (A. **204**, 130; **206**, 357; B. **24**, 2781).

Die Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Die Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind, wie in der Einleitung hervorgehoben wurde, dadurch ausgezeichnet, dass sie beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zerfallen. Bei den Alkylbernsteinsäuren erfolgt die Anhydridbildung um so leichter, je mehr Wasserstoffatome des Aethylenrestes der Bernsteinsäure durch Alkylradicale ersetzt sind. Die Alkylbernsteinsäuren anhydrisiren sich leichter und sind leichter flüchtig mit Wasserdampf, als die mit ihnen isomeren Alkyl-n-glutarsäuren (A. **285**, 212). Eigenthümliche Isomerieerscheinungen zeigen die symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die bei den symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (S. 519) genauer erörtert werden.

Kennzeichnend für eine Bernsteinsäure ist 1. das Anhydrid, 2. die aus Chloroform-, Aether- oder Benzol-Lösung des Anhydrids entstehende Anilsäure, 3. das aus der Anilsäure durch Erhitzen, Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid entstehende Anil (A. **261**, 145; **285**, 226; **309**, 316).

Gewöhnliche Bernsteinsäure, Aethylenbernsteinsäure $CO_2H.CH_2CH_2.CO_2H$, F. 185°, ist isomer mit der Methylmalonsäure oder Isobernsteinsäure (S. 519). Sie kommt fertig gebildet im Bernstein vor; ferner in einigen Braunkohlen, Harzen, Terpentin-

ölen, wie auch in thierischen Säften. Sie bildet sich bei der Oxydation der Fette mittelst Salpetersäure, beim Gähren von äpfelsaurem Calcium oder weinsaurem Ammonium (A. **14**, 214) und bei der Alkoholgährung des Zuckers (S. 136). Bei den allgemeinen Bildungsweisen (S. 502) ist theilweise die Aethylenbernsteinsäure als Beispiel gewählt worden. Sie entsteht 1. durch Oxydation von γ-Butyrolacton. 2. Durch Reduction von Fumarsäure und Maleïnsäure $C_2H_2(CO_2H)_2$. 3. Durch Reduction a) von Monoxybernsteinsäuren: Aepfelsäuren und Dioxybernsteinsäuren: Weinsäuren mit HJ oder durch Gährung (s. o.); b) von Halogenbernsteinsäuren mit Natriumamalgam.

Kernsynthetisch wurde sie erhalten 4. in geringer Menge aus Bromessigsäure und Silberstaub;

5a. durch Ueberführung von β-Jodpropionsäure (S. 317) in das Cyanid und Zersetzen des letzteren mit Alkalien oder Säuren;

5b. zuerst von M. Simpson 1861 synthetisch aus Aethylen, das er in Aethylencyanid verwandelte. Das Dinitril der Bernsteinsäure liefert beim Erhitzen mit Kalilauge oder Mineralsäuren: Bernsteinsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2CN \\ | \\ CH_2CN \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH_2CO_2H \\ | \\ CH_2CO_2H \end{array}$$

Auch Aethylidenchlorid und Cyankalium liefern Aethylencyanid (S. 516).

6. Durch Electrolyse von malonaethylestersaurem Kalium (S. 514) entsteht Bernsteinsäureester.

Durch Spaltung 7. von Acetbernsteinsäureester, 8. von Aethantricarbonsäure und 9. von sym. Aethantetracarbonsäure.

Die Bernsteinsäure krystallisirt in monoklinen Prismen oder Tafeln und besitzt einen schwach sauren, unangenehmen Geschmack. Sie schmilzt bei 185° und destillirt bei 235°, indem sie in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid zerfällt. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Theilen Wasser. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei Gegenwart von Uransalzen im Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2. Durch den galvanischen Strom zerfällt ihr Kaliumsalz in Aethylen, CO_2 und Kalium (S. 99).

Erhitzt man Natriumsuccinat mit Aldehyden und Essigsäureanhydrid, so bilden sich γ-Lactoncarbonsäuren sog. *Paraconsäuren* (Fittig, A. **255**, 1). Aus Bernsteinsäure, Chlorzink, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entstehen beim Erhitzen auf 200° kleine Mengen αα'-Dimethyl-β-acetylfuran (B. **27**, R. 405). Bei der Destillation von Calciumsuccinat entsteht in geringer Menge p-Diketohexamethylen (Bd. II) (B. **28**, 738).

Salze, *Succinate:* $C_4H_4O_4Ca$ krystallisirt mit $3H_2O$ aus kalter, mit $1H_2O$ aus heisser Lösung. Fügt man zu einer Eisenoxydsalzlösung bernstein-

saures Ammonium, so wird alles Eisen als basisches bernsteinsaures Eisenoxyd in Form eines röthlich-braunen Niederschlages gefällt (Trennung von Eisen und Aluminium).

Bernsteinaethylestersaures Kalium liefert bei der Electrolyse: *Adipinsäureester* (S. 532).

Dimethylester $CO_2CH_3.CH_2.CH_2.CO_2CH_3$, F. 19°, Kp.$_{10}$ 80°. **Diaethylester**, Kp. 216°. Sie bilden mit Natrium die Succinylbernsteinsäureester $CO_2CH_3.CH—CO—CH_2$ / $CH_2—CO—CHCO_2CH_3$ (s. d.). **Bernsteinsäureaethylenester** s. A. 280, 177.

Monalkylbernsteinsäuren. Brenzweinsäure, *Methylbernsteinsäure* CH_3CHCO_2H / CH_2CO_2H, F. 112° Die Brenzweinsäure wurde 1. durch trockene Destillation von Weinsäure erhalten. Sie entsteht 2. aus Brenztraubensäure bez. der durch Condensation der Brenztraubensäure entstehenden Ketovalerolactoncarbonsäure durch Erhitzen mit Salzsäure (A. 317, 22):

$$2CH_3COCOOH \longrightarrow \begin{matrix} CH_3C(COOH).O \\ CH_2 \text{———} CO \end{matrix} > CO \xrightarrow[+H_2O]{-CO_2} \begin{matrix} CH_3CH\ COOH \\ CH_2COOH. \end{matrix}$$

Die übrigen Bildungsweisen entsprechen Bildungsweisen der Bernsteinsäure: 3. Reduction der Ita-, Citra- und Mesaconsäure (S. 543); 4. aus β-Brombuttersäure und aus Propylenbromid mit CNK. Durch Spaltung 5. von α- und β-Methylacetbernsteinsäureester und 5. von α- und β-Methylaethantricarbonsäure.

In Wasser, Alkohol und Aether ist die Brenzweinsäure leicht löslich. Sie zerfällt in ihr Anhydrid und Wasser bei 200—210°, in Buttersäure und Kohlensäure, wenn man ihre Uransalz enthaltende wässerige Lösung dem Sonnenlicht aussetzt (B. 24, R. 310). Mittelst Strychnin wurde sie in ihre optisch activen Componenten zerlegt (B. 29, 1254).

Kaliumsalz $C_5H_6O_4K_2$. **Calciumsalz** $C_5H_6O_4Ca + 2H_2O$. schwer löslich. **Methylestersäure,** Kp.$_{20}$ 153°. **Aethylestersäure,** Kp.$_{22}$ 160°. **Dimethylester,** Kp. 197°. **Diaethylester,** Kp. 218° (B. 26, 337; C. 1900 I, 169).

Aethylbernsteinsäure, F. 98°. **n-Propylbernsteinsäure,** F. 91° (A. 292, 137). **Isobutyl-bernsteinsäure,** F. 107° (A. 304, 270).

Pimelinsäure, *Isopropylbernsteinsäure* $(CH_3)_2CH.CHCO_2H$ / CH_2CO_2H, F. 115°, ist durch Schmelzen von Camphersäure und Tanacetogendicarbonsäure (B. 25, 3350) mit Alkali erhalten worden. Sie kann synthetisch mittelst Acetessigester oder Malonsäureester dargestellt werden (A. 292, 137; 298, 150), sowie aus dem Einwirkungsproduct von Cyankalium auf Isocaprolacton bei 280° (C. 1897 I, 408).

Symm. Dialkylbernsteinsäuren $CO_2H.CHR'—CHR'.CO_2H$. Die sym. Dimethylbernsteinsäure existirt gleich den anderen symmetrisch disubstituirten Bernsteinsäuren, wie Dibrombernsteinsäure (S. 527), Diaethyl-, Methylaethyl-, Diisopropyl-, Diphenylbernsteinsäure in zwei verschiedenen Modificationen, welche dieselbe Structurformel besitzen. Bei der Dioxybernsteinsäure oder *Weinsäure* (s. d.), welche in zwei activen und zwei inactiven Formen (einer spaltbaren und einer nicht spaltbaren) auftritt, finden die thatsächlichen Ver-

hältnisse in der van 'tHoff'schen Theorie vom *asym.* Kohlenstoffatome eine zufriedenstellende Erklärung (S. 40). Die Paare isomerer Dialkylbernsteinsäuren, welche ebenfalls asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, zeigen einige Analogien mit der *Paraweinsäure* (Traubensäure) und der *Anti-* oder *Meso-weinsäure;* man nimmt daher an, dass ihre Isomerie auf derselben Ursache beruht und bezeichnet die höher schmelzende, schwerer lösliche Modification als die *Para*form, die niedriger schmelzende, leichter lösliche Modification als *Meso-* oder *Anti*form (Bischoff, B. **20**, 2990; **21**, 2106). Solange es indessen noch nicht gelungen ist, eine der stets inactiven Dialkylbernsteinsäuren in eine active Form überzuführen (B. **22**, 1819), erscheint diese Annahme noch fraglich, die zudem auf die Säuren mit gleichen Substituenten beschränkt bleiben müsste.

Betrachtungen von Bischoff über die Gleichgewichtslagen der mit den beiden asymmetrischen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radicale in den symmetrischen Dialkylbernsteinsäuren, die von ihm als Theorie der *dynamischen Isomerie* bezeichnet werden, vgl. B. **24**, 1074, 1085.

Nebeneinander entstehen nach Bildungsw. 2. (S. 502) isomere Paare der sym. Dialkylbernsteinsäuren durch Reduction dialkylirter Maleïnsäureanhydride, wie *Pyrocinchonsäureanhydrid* (S. 547) mit JH oder Natriumamalgam (B. **20**, 2737; **23**, 644); nach Bildungsweise **4.** aus α-monohalogensubstituirten Fettsäuren durch feinvertheiltes Silber (B. **22**, 60), oder aus α-monohalogensubstituirten Fettsäureestern durch Einwirkung von Cyankalium (B. **21**, 3160); nach Bildungsweise 8. aus Acet-dialkylbernsteinsäureestern durch Abspaltung der Acetylgruppe; nach Bildungsweise **9.** aus sym. Dialkylaethanpolycarbonsäureestern durch Erhitzen mit Salzsäure.

Bei allen diesen Synthesen entstehen nebeneinander beide Dialkylbernsteinsäuren, die durch Krystallisation aus Wasser getrennt werden können.

Sym. Dimethylbernsteinsäuren $CO_2H.CH(CH_3)—CH(CH_3).CO_2H$.

Die *Parasäure* ist in 96 Th. Wasser (bei 14°) löslich, krystallisirt in matten Nadeln und Prismen und schmilzt bei 192—194°, indem sie theilweise Wasser verliert. Durch längeres Erhitzen auf 180—200° bildet sie ein Gemenge der Anhydride $C_6H_8O_3$ der Parasäure und Antisäure (bei 38° und 87° schmelzend), von denen jedes mit Wasser die entsprechende Säure zurückbildet. Das Anhydrid der Parasäure, F. 38°, allein entsteht aus der Parasäure durch Einwirkung von Acetylchlorid und verbindet sich mit Wasser zu reiner Parasäure (B. **20**, 2741; **21**, 3171; **22**, 389; **23**, 641; **29**, R. 420).

Beim Erhitzen mit Brom auf 130° bildet die Parasäure (ebenso wie die Antisäure) Pyrocinchonsäureanhydrid $C_6H_6O_3$. Durch Brom und Phosphor beim Erwärmen entsteht aus beiden Säuren dieselbe Bromdimethylbernsteinsäure $C_6H_9BrO_4$, welche bei 91° schmilzt und durch Zink und Salzsäure in die Antisäure verwandelt wird (B. **22**, 66). Der Aethylester der Parasäure (aus dem Silbersalz) kocht bei 219°; der Methylester bei 199°.

Die *Meso-* oder *Antisäure* löst sich in 33 Th. Wasser bei 14°, krystallisirt in glänzenden Prismen und schmilzt (wiederholt aus Wasser krystallisirt) bei 120—123°. Auf 120° erhitzt, bildet sie ihr Anhydrid $C_6H_8O_3$, das bei 87° schmilzt und mit Wasser wieder in die Antisäure zurückgeht. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190° wird die Antisäure in die Parasäure umgewandelt.

Der Methylester der Antisäure (aus dem Silbersalz mit Methyljodid) kocht bei 200°, der Aethylester bei 222°. Durch Esterificiren der Antisäure mittelst HCl entsteht ein Gemenge der Ester der Anti- und Parasäure (B. **22**, 389, 646; **23**, 639). Der Aethylester entsteht auch aus α-Jodpropionsäureester durch Schütteln mit Quecksilber im Sonnenlicht (C. 1902 I, 408).

Sym. Methylaethylbernsteinsäuren $CO_2H.CH(CH_3)$—$CH(C_2H_5)CO_2H$: Parasäure, F. 179°. Mesosäure, F. 101° (A. **298**, 147). **Sym. Methylisopropylbernsteinsäuren**: Parasäure, F. 174°, Mesosäure, F. 125° (B. **29**, R. 422). **Sym. Diaethylbernsteinsäuren**: Parasäure, F. 189—192°. Mesosäure, F. 129° (B. **20**, R. 416; **21**, 2085, 2105; **22**, 67; **23**, 650). Die Para- und Mesoformen der **sym-Di-n-propylbernsteinsäure, Di-isopropylbernsteinsäure, Propyl-isopropylbernsteinsäure** werden durch Propyliren bez. Isopropyliren von Propyl- bez. Isopropylcyanbernsteinsäureestern, Verseifen und Spalten der Condensationsproducte erhalten. Diisopropylbernsteinsäure entsteht auch aus Bromisovaleriansäureester mit Silber (A. **292**, 162; C. 1900 I, 846, 1205). Weitere sym. Dialkylbernsteinsäuren s. C. 1901 I, 167.

Asym. Dialkylbernsteinsäuren. **as-Dimethylbernsteinsäure**, $CO_2H.CH_2$—$C(CH_3)_2CO_2H$, F. 140°, entsteht synthetisch aus α-Dimethyl-aethantricarbonsäureester, dem Einwirkungsproduct von Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester (C. 1898 I, 885), durch Kochen mit SO_4H_2, aus Dimethylcyanaethandicarbonsäureester, dem Einwirkungsproduct von Natriumcyanessigester auf α-Bromisobuttersäureester, aus ihrer Nitrilsäure, dem Einwirkungsproduct von Cyankalium auf β-Chlorisovaleriansäure (C. 1899 I, 182) und aus ihrem Nitril (S. 525). Ihr Imid (S. 524) wurde durch Oxydation von *Mesitylsäure* erhalten. Bei der Esterification der as-Dimethylbernsteinsäure wird das Carboxyl, das an der CH_2-Gruppe steht, zuerst esterificirt und gibt die **as-Dimethylbernstein-α-aethylestersäure** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, F. 70°, Kp.$_{14}$ 150°, die auch durch Anlagerung von Alkohol an Dimethylbernsteinsäureanhydrid entsteht. Durch halbseitiges Verseifen des **as-Dimethylbernsteinsäurediaethylesters**, Kp. 215°, wird die flüssige isomere **Dimethylbernstein-β-aethylestersäure** erhalten (Privatmittheilung von Anschütz und Güttes). Vgl. auch Itaconsäure und Mesaconsäure S. 544.

as-Methylaethylbernsteinsäure (A. **292**, 138, 153). **as-Diaethylbernsteinsäure** $CO_2H.CH_2$—$C(C_2H_5)_2CO_2H$, F. 86°.

Trimethylbernsteinsäure $CO_2H.CH(CH_3)$—$C(CH_3)_2.CO_2H$, F. 151° (A. **292**, 142), entsteht aus Bromisobuttersäureester und Natriummethylmalonsäureester oder Natrium-α-cyanpropionsäureester durch Verseifen des zunächst entstandenen Tricarbonsäureesters (B. **24**, 1923), sowie durch Oxydation von Camphersäure (B. **26**, 2337) oder aus Camphoransäure durch Schmelzen mit Kali (Bd. II; A. **302**, 51). Besonders wichtig ist die Bildung des Trimethylbernsteinsäureanhydrids aus *Camphoronsäure* durch Destillation für die Erkenntniss der Constitution des Camphers geworden (B. **26**, 3047). Mittelst der Chininsalze ist die Trimethylbernsteinsäure in ihre optisch aktiven Componenten gespalten worden (C. 1901 I, 513).

Tetramethylbernsteinsäure $CO_2H.C(CH_3)_2.C(CH_3)_2CO_2H$ schmilzt bei 190—192° unter Abspaltung von Wasser, bildet sich neben Trimethylglutarsäure (S. 530) 1. bei der Einwirkung von Silber auf Bromisobuttersäure (B. **23**, 297; **26**, 1458), 2. durch Electrosynthese aus dimethylmalonestersaurem Kalium, 3. aus Azobutyronitril (S. 421) (A. **292**, 220). Sie geht am leichtesten von den methylirten Bernsteinsäuren in das Anhydrid (S. 522) über.

Chloride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Von den der Theorie nach denkbaren Chloriden der Aethylenbernsteinsäure ist das **Monochlorid** $ClCOCH_2.CH_2.CO_2H$ nur in Form seines Aethylesters bekannt: **Bernsteinaethylesterchloridsäure** $ClCO.CH_2CH_2CO_2C_2H_5$,

Kp.$_{90}$ 144°, entsteht aus bernsteinaethylestersaurem Natrium mit $POCl_3$ (B. **25**, 2748).

Durch Einwirkung von PCl_5 auf Bernsteinsäure entsteht das **Succinylchlorid**, F. 16°, Kp.$_{25}$ 103° (A. **280**, 183). Für diese Substanz kommt neben der symmetrischen Formel 1. $\begin{matrix}CH_2.COCl\\CH_2.COCl\end{matrix}$ die unsymmetrische Formel 2. $\begin{matrix}CH_2.CCl_2\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$ in Betracht.

Formel 2. lässt das Succinylchlorid als ein Dichlorsubstitutionsproduct des *Butyrolactons* (S. 401) erscheinen, in welches es durch Reduction umgewandelt werden kann. Durch Umsetzung mit Zinkaethyl wird *γ-Diaethylbutyrolacton* (S. 402), mit Benzol und Aluminiumchlorid hauptsächlich *γ-Diphenylbutyrolacton*, neben wenig *Dibenzoylaethan* $C_6H_5CO.CH_2.CH_2COC_6H_5$, erhalten. Diese Reactionen lassen sich zwar mit der unsymmetrischen Succinylchloridformel einfacher formulieren, schliessen jedoch die symmetrische Formel nicht aus (vgl. B. **30**, 2268 Anm.).

Brenzweinsäurechlorid $C_5H_6O_2Cl_2$, Kp. 190—195° (B. **16**, 2624). **as-Dimethylsuccinylchlorid** $C_6H_8O_2.Cl_2$, Kp. 200—202° (A. **242**, 138, 207).

Anhydride der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Mehrfach wurde darauf hingewiesen, dass für Aethylenbernsteinsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte die leichte Anhydridbildung besonders charakteristisch ist. Die Anhydridbildung erfolgt um so leichter, je mehr Wasserstoffatome der Aethylengruppe durch Alkoholradicale ersetzt sind (S. 517).

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der Säuren für sich. 2. Durch Behandlung der Säuren mit P_2O_5 (B. **28**, 1289), PCl_5 oder $POCl_3$ (A. **242**, 150). 3. Durch Behandeln der Säuren mit dem Chlorid oder Anhydrid einer einbasischen Fettsäure, wie Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Anschütz, A. **226**, 1):

$$\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + 2CH_3COCl = \begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2HCl.$$

4. Durch Einwirkung des Chlorides einer Dicarbonsäure auf a) die Säure oder b) auf wasserfreie Oxalsäure (A. **226**, 6).

$$\begin{matrix}CH_2CCl_2\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O + 2HCl + CO + CO_2.$$

Bernsteinsäureanhydrid $\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 120°, Kp. 261°. **Methylbernsteinsäure- oder Brenzweinsäureanhydrid**, F. 32°, Kp. 247°. **Aethylbernsteinsäureanhydrid**, Kp. 243°. **Isopropylbernsteinsäureanhydrid**, Kp. 250°. **Para- und Meso-s-dimethylbernsteinsäureanhydrid**, F. 38° bezw. 87° (B. **26**, 1460; C. 1899 II, 610). **Meso-s-methylaethyl- und Meso-s-diaethylbernsteinsäureanhydrid**, Kp. 244° bezw. 245°. **as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid**, F. 29°, Kp. 219°. **Trimethylbernsteinsäureanhydrid**, F. 31°, Kp. 231°, Kp.$_{12}$ 101°. **Tetramethylbernsteinsäureanhydrid**, F. 147°, Kp. 230,5°.

Eigenschaften und Verhalten. Das Bernsteinsäureanhydrid hat einen eigenthümlichen, schwachen, stechenden Geruch. Es lässt sich aus trockenem Chloroform umkrystallisiren. An feuchter Luft, rascher beim Kochen mit Wasser geht es in Bernsteinsäure über. Mit Alkoholen verbindet es sich zu Bernsteinalkylestersäuren, mit Ammoniak und Aminen zu Succinaminsäure und Alkylsuccinaminsäuren. PCl_5 wandelt es in Succinylchlorid um. Natrium. amalgam reducirt es zu Butyrolacton (B. **29**, 1193).

Bei längerem Kochen verwandelt es sich unter Abspaltung von CO_2 in das Dilacton der *Acetondiessigsäure* $CO(CH_2CH_2CO_2H)_2$ (s. d.). Aus Bernsteinsäureanhydrid und Natriumsuccinat entsteht mit P_2S_3: *Thiophen* $\dot{C}H{=}CH{-}S{-}CH{=}\dot{C}H$ (s. d.). Die Homologen des Bernsteinsäureanhydrids ähneln im Verhalten dem letzteren. Das as-Dimethylbernsteinsäureanhydrid wird durch Behandeln mit Al_2Cl_6 in Chloroformlösung z. Th. gespalten in CO und $(CH_3)_2$ C:CHCOOH Dimethylacrylsäure (C. 1902 I, 567).

Superoxyde: Succinylperoxyd $\begin{matrix}CH_2\,CO.O\\ CH_2.CO.O\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CH_2.C(<^{O}_{O}>O,\\ CH_2CO\end{matrix}$ ist ein weisser krystallinischer Körper, der rasch erhitzt schon unter 100° heftig explodirt. Es entsteht beim kräftigen Durchschütteln äquimolekularer Mengen Succinylchlorid und Natriumsuperoxyd (B. **29**, 1724).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Aethylenbernsteinsäuregruppe.

Wie von der Oxalsäure, so leiten sich von der Aethylenbernsteinsäure eine Aminsäure, ein Imid, ein Diamid, eine Nitrilsäure und ein Dinitril ab:

CH_2CO_2H	$CH_2CO\diagdown NH$	CH_2CONH_2	CH_2CO_2H	CH_2CN
CH_2CONH_2	$CH_2CO\diagup$	CH_2CONH_2	CH_2CN	CH_2CN
Succinaminsäure	Succinimid	Succinamid	β-Cyanpropionsäure	Aethylencyanid.

a) **Aminsäuren** (A. **309**, 316). Dieselben sind meist aus den weiter unten beschriebenen Imiden durch Aufspaltung mit Alkalien oder Barytwasser erhalten worden. Sie entstehen auch durch Addition von NH_3, primären aliphatischen Aminen (und aromatischen, wie Anilin und Phenylhydrazin) an Säureanhydride. Sie verhalten sich ähnlich wie Oxaminsäure (S. 508). Sie gehen beim Erhitzen und beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln wie PCl_5 oder CH_3COCl in Imide über, die zu ihnen in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Anhydride zu den Dicarbonsäuren. **Succinaminsäure** $CO_2H.CH_2.CH_2.CONH_2$, aus Succinimid mit Barytwasser. **Succinaminsäuremethylester**, F. 90° aus Succinimid mit Methylalkohol bei 170° (C. 1899 II, 864). **Succinaethylaminsäure** $CO_2H.CH_2CH_2CONHC_2H_5$ (A. **251**, 319). **Succinanilsäure** $CO_2H.CH_2CH_2CONHC_6H_5$ (B. **20**, 3214). **as-Dimethylsuccinanilsäure** $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CONHC_6H_5$, F. 189°.

b) **Imide.** Die Imide der Aethylenbernsteinsäuren entstehen 1. beim Erhitzen der Säureanhydride im Ammoniakstrom, 2. sowohl aus den Ammoniumsalzen der Säuren beim Erhitzen, als auch aus den Diamiden- und Aminsäuren. 3. aus den Dinitrilen durch partielle Hydratation (C. 1902 I, 711). Sie sind symmetrisch gebaut, wie bei dem Succinanil erörtert werden wird.

Succinimid $\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!NH$, F. 126°, Kp. 288°, krystallisirt mit H_2O und *zeigt den Character einer Säure*, indem der Wasserstoff der NH-Gruppe sich gegen Metalle austauscht.

Succinimidkalium $C_2H_4(CO)_2NK$; **Succinimidnatrium** (B. **28**, 2553); **Succinimidsilber** (A. **215**, 200). **Tetrasuccinimidtrijodid-Jodkalium** $(C_4H_5O_2N)_4J_3.KJ$ (B. **27**, R. 478; **29**, R. 298).

Wie oben bei den Aminsäuren erwähnt, werden cyclische Imide leicht durch Alkalien und Erdalkalien aufgespalten:

$$\begin{matrix}CH_2CO\\|\\CH_2CO\end{matrix}\!\!>\!NH \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix}CH_2CO_2H\\|\\CH_2CONH_2\end{matrix}$$

Durch Destillation über Zinkstaub geht das Succinimid in *Pyrrol* (S. 345), durch Erhitzen mit Natrium in alkoholischer Lösung in *Tetramethylenimid* oder *Pyrrolidin* (S. 362), durch electrolytische Reduction in γ-Butyrolactam oder Pyrrolidon (S. 419) über:

$$\begin{matrix}CH{:}CH\\CH{:}CH\end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{Pyrrol} \qquad \longleftarrow \qquad \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{Succinimid} \qquad \longrightarrow \qquad \begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{Pyrrolidon} \qquad \begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH \quad \text{Pyrrolidin.}$$

Durch Einwirkung von ClOH, BrOH auf Succinimid, Jod auf Succinimidsilber entstehen: **Succinchlorimid** $C_2H_4(CO)_2NCl$, F. 148°, **Succinbromimid** $C_2H_4(CO)_2NBr$, F. 174° u. Z., und **Succinjodimid** (B. **26**, 985). Phosphorpentachlorid wandelt das Succinimid in *Dichlormaleïnimidchlorid* $\begin{matrix}CCl.CO\\CCl.CCl_2\end{matrix}\!\!>\!NH$, *Pentachlorpyrrol* C_4Cl_5N und das Heptachlorid C_4Cl_7N um (A. **295**, 86). Mit Brom- und Alkalilauge geht Succinimid in *β-Amidopropionsäure* über (S. 417). Mit Natriummethylat entsteht aus Succinbromimid durch Umlagerung: *Carbmethoxy-β-amidopropionsäureester* $CH_3O.CO.NH.CH_2CH_2CO_2CH_3$, F. 33,5° (B. **26**, R. 935).

Methylsuccinimid $C_2H_4(CO)_2N.CH_3$, F. 66,5°, Kp. 234°, entsteht aus dem Oxim der *Laevulinsäure* (S. 445) mit conc. SO_4H_2 (Beckmann'sche Umlagerung A. **251**, 318). **Aethylsuccinimid**, F. 26°, Kp. 234°, aus Succinimidkalium und Jodaethyl, liefert über Zinkstaub destillirt Aethylpyrrol. **Isopropylsuccinimid**, F. 61°, Kp. 230°. **Isobutylsuccinimid**, F. 28°, Kp. 247° (B. **28**, R. 600).

Phenylsuccinimid, *Succinanil* $C_2H_4(CO)_2.N.C_6H_5$, F. 150°, wird mit PCl_5 in Dichlormaleïnanildichlorid $\begin{matrix}CCl{-}CO\\CCl{-}CCl_2\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$, das Lactam der γ-Anilidoperchlorcrotonsäure und *Tetrachlorphenylpyrrol* $\begin{matrix}CCl{=}CCl\\CCl{=}CCl\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$ umgewandelt. Aus letzterer Thatsache und der Reduction des Dichlormaleïnidichlorids zu γ-Anilidobutyrolactam oder n-Phenylbutyrolactam $\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CH_2\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$ folgt für das Succinanil, also auch für das Succinimid die sym. Formel (A. **295**, 39, 88).

γ-Anilidosuccinimid $C_2H_4(CO)_2N\text{-}NHC_6H_5$, F. 155° (J. pr. Ch. [2] **35**, 293).

Brenzweinimid $\begin{matrix}CH_3.CH.CO\\ CH_2.CO\end{matrix}>NH$, F. 66°. **n-Alkylpyrotartrimide** s. B. **30**, 3039. **sym-Dimethylsuccinimid** (B. **22**, 646). **as-Dimethylsuccinimid**, F. 106°, entsteht auch aus *aa*-Dimethylbernsteinnitrilsäure durch Erhitzen (C. 1899 I, 873), sowie durch Oxydation von *Mesitylsäure* (A. **242**, 208; B. **14**, 1075). **as-Dimethylsuccinanil**, F. 85°. **Trimethylsuccinanil**, F. 129°, **Tetramethylsuccinanil**, F. 88° (A. **285**, 234; **292**, 176, 184). **Pimelinsäureimid**, F. 60° (A. **220**, 276).

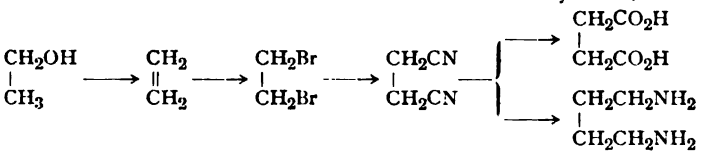
c) **Diamide** und **Hydrazide**. **Bernsteinsäureamid**, *Succinamid* $NH_2CO.CH_2CH_2COHH_2$, wie Oxamid (S. 509) dargestellt, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln und zerfällt bei 200° in NH_3 und Succinimid. **Succindibromdiamid** $NH_2CO[CH_2]_2CONBr_2$ aus Succinamid und BrOK s. a. *β*-Lactylharnstoff (S. 470). **Brenzweinsäureamid**, F. 225° (B. **29**, R. 509). **Succinhydrazid** $\begin{matrix}CH_2.CONH.NH_2\\ CH_2.CONH.NH_2\end{matrix}$, F. 167° (J. pr. Ch. [2] **51**, 190).

d) **Cyclische Diamide.** **Succinylaethylendiamid** $\begin{matrix}CH_2.CONH.CH_2\\ CH_2.CONH.CH_2\end{matrix}$ (B. **27**, R. 589). **Succinphenylhydrazid**, 1-*Phenyl*-3,6-*Orthopiperazon* $\begin{matrix}CH_2CONC_6H_5\\ CH_2CONH\end{matrix}$ F. 199°, entsteht aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. **26**, 674, 2181).

e) **Nitrilsäuren** und **Nitrile:**

Cyandimethylpropionsäureester $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, Kp. 218°, entsteht durch Erhitzen der Cyandimethylbernsteinaethylestersäure (C. 1899 I, 874).

Dinitrile entstehen aus Alkylenbromiden, den Additionsproducten von Brom an Olefine, durch Behandlung mit Cyankalium. Diese Dinitrile gehen unter Wasseraufnahme in die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren über, deren Synthese sie demnach vermitteln. Durch Reduction verwandeln sie sich unter Aufnahme von 8H in die Diamine von Glycolen, z. B.:



Bernsteinsäurenitril, Aethylencyanid $CN.CH_2.CH_2CN$, F. 54,5°, $Kp._{20}$ 159°, bildet eine glasige Masse von krystallinischem Gefüge (C. 1901, II, 807), leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol, schwer löslich in Aether. Es entsteht auch aus cyanessigsaurem Kalium durch Electrolyse (S. 81).

Es wird wie oben erwähnt zu Aethylenbernsteinsäure verseift und zu Tetramethylendiamin (S. 360) reducirt. Mit 4HJ vermag es sich zu verbinden (B. **25**, 2543). Mit Paraformaldehyd, Eisessig und Schwefelsäure geht es in das oberhalb 270° schmelzende **Methylensuccinimid** $(C_2H_4.C_2O_2N)_2CH_2$ über (J. pr. Ch. [2] **50**, 3). Durch Erhitzen mit Wasser und Schwefelsäure bildet es Succinimid (C. 1902 I, 711).

Brenzweinsäurenitril, F. 12°, wird auch aus Allyljodid mit 2CNK erhalten (A. **182**, 327; B. **28**, 2952).

as-Dimethylbernsteinsäurenitril $CN.CH_2.C(CH_3)_2.CN$, Kp. 219° (B. **22**, 1740).

f) Oxime. **Succinylhydroxamsäure** $CO_2H.CH_2.CH_2.C(:NOH)OH$ (B. **28**, R. 999); Tetraacetat, F. 130° (B. **28**, 754). Mit Hydroxylamin geht das Bernsteinsäurenitril in **Succinimidoxim** $\begin{matrix}CH_2.C(:NOH)\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$, F. 197° (B. **24**, 3427) und **Succinimiddioxim** $\begin{matrix}CH_2.C(:NOH)\\CH_2.C(:NOH)\end{matrix}\!\!>\!NH$, F. 207° (B. **22**, 2964) über.

Halogensubstitutionsproducte der Bernsteinsäuregruppe.

Monosubstitutionsproducte entstehen 1. durch unmittelbare Einwirkung von Halogen auf die Säuren, auf ihre Ester, Chloride oder Anhydride. Hierbei ist es zweckmässig, die Säuren mit amorphem Phosphor und Brom zu behandeln (B. **21**, R. 5). 2. Durch Addition von Halogenwasserstoff an die entsprechenden ungesättigten Dicarbonsäuren der *Fumar-* und *Maleïnsäuregruppe* (A. **254**, 161). 3. Durch Einwirkung von Halogenwasserstoff und 4. von PCl_5 oder PBr_5 auf die entsprechenden α-Monoxy-aethylen-dicarbonsäuren (A. **180**, 21). 5. Aus Amidobernsteinsäuren mit Bromkalium, Schwefelsäure, Brom und Stickoxyd (B. **28**, 2769).

Inact. **Chlorbernsteinsäure** $CO_2H.CHCl.CH_2CO_2H$, F. 152°, aus Fumarsäure mit Salzsäure. **Dimethylester**, Kp.$_{14}$ 106,5°. **Diaethylester**, Kp.$_{15}$ 122°. **Anhydrid**, F. 41°, Kp.$_{12}$ 126° (A. **254**, 156; B. **28**, 3757).

d-**Chlorbernsteinsäure** schmilzt bei 176° unter Zersetzung, entsteht aus l-Aepfelsäure mit PCl_5 und dann mit Wasser. Ihr Silbersalz geht beim Kochen mit Wasser in d-Aepfelsäure über. **Dimethylester**, Kp.$_{15}$ 107°. **Chlorid**, Kp.$_{11}$ 92°. **Anhydrid**, Kp.$_{20}$ 138° (B. **28**, 1289).

l-**Chlorbernsteinsäure** entsteht aus l-Asparaginsäure, die sich in l-Aepfelsäure umwandeln lässt. Von der l-Asparaginsäure ausgehend kann man daher nicht nur die l-Chlorbernsteinsäure und die l-Aepfelsäure, sondern auch durch Vermittlung der l-Aepfelsäure die d-Chlorbernsteinsäure bereiten, die sich in d-Aepfelsäure umwandeln lässt (S. 69):

l-Asparaginsäure → l-Chlorbernsteinsäure ← d-Aepfelsäure
l-Asparaginsäure → l-Aepfelsäure → d-Chlorbernsteinsäure.

Andererseits gehen l-Chlor- und l-Brombernsteinsäure, die mit Silberoxyd l-Aepfelsäure geben, mit Ammoniak in d-Aminobernsteinsäure über, aus der beim Kochen mit Barytwasser d-Aepfelsäure wird (Walden, B. **30**, 2795):

l-Chlorbernsteinsäure → l-Aepfelsäure
↓
d-Amidobernsteinsäure → d-Aepfelsäure.

Inact. **Brombernsteinsäure** $CO_2H.CHBr.CH_2CO_2H$, F. 160°, aus Fumarsäure und BrH. **Dimethylester**, Kp.$_{10}$ 110°. **Anhydrid**, F. 31°, Kp.$_{11}$ 137°.

d-**Brombernsteinsäuredimethylester**, Kp.$_{20}$ 124°, aus l-Aepfelsäureester mit PBr_5 (B. **28**, 1291).

l-**Brombernsteinsäure** schmilzt bei 173° unt. Zers. Aus l-Asparaginsäure darstellbar (B. **28**, 2770; **29**, 1699).

Monojodbernsteinsäure nur als bas. Bleisalz erhalten (B. **30**, 200).

Die freien inactiven Säuren und ihre Ester spalten sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in Halogenwasserstoff, *Fumarsäure* und *Fumarsäureester*, die Anhydride in Halogenwasserstoff und *Maleïnsäureanhydrid* (A. 254, 157). Durch feuchtes Silberoxyd geht die Brombernsteinsäure in *inactive Aepfelsäure* über, die auf diesem Weg synthetisch dargestellt wurde.

Durch Addition von Halogenwasserstoff an Ita-, Citra- und Mesaconsäure entstehen: Chlorbrenzweinsäuren $C_5H_7ClO_4$: 1. **Itachlorbrenzweinsäure**, F. 140—141°, vgl. Paraconsäure und Itamalsäure (s. d.), 2. **Mesa-** oder **Citrachlorbrenzweinsäure**, F. 129° (A. **188**, 51; C. 1899 I, 1070); Brombrenzweinsäuren $C_5H_2BrO_4$: 1. **Itabrombrenzweinsäure**, F. 137°. 2. **Citrabrombrenzweinsäure**, F. 148°.

Dihalogensubstitutionsproducte entstehen 1. durch unmittelbare Einwirkung von Brom und Wasser auf die Säuren. 2. Durch Addition von Halogenwasserstoff an die monohalogensubstituirten ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleïnsäure*reihe. 3. Durch Addition von Halogenen besonders Brom an die ungesättigten Säuren der *Fumar-* und *Maleïnsäure*reihe.

Während sich durch Addition von Bromwasserstoff an Fumar- und Maleïnsäure dieselbe Monobrombernsteinsäure bildet, liefert die Fumarsäure mit Brom die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, und Maleïnsäure mit Brom die leicht lösliche Isodibrombernsteinsäure neben Fumarsäure. Die beiden Dibrombernsteinsäuren haben dieselbe Structurformel, sie sind symmetrisch gebaut und ihre Isomerie beruht wohl auf derselben Ursache wie die Isomerie der s-*Dialkylbernsteinsäuren* (S. 519). Andererseits sind sie mit der Traubensäure und der Mesoweinsäure verknüpft, die durch Vermittlung der Dibrombernsteinsäuren zuerst synthetisch dargestellt wurden. Da die Fumarsäure durch Oxydation in Traubensäure übergeht, so sollte die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, das Dibromadditionsproduct der Fumarsäure, der Traubensäure und die Isodibrombernsteinsäure der Mesoweinsäure entsprechen. Allein die Umwandlungsreactionen der Dibrombernsteinsäuren enthalten mancherlei Widersprüche, s. u.

Dichlorbernsteinsäure aus Fumarsäure und flüssigem Chlor, schmilzt bei 215° unter Zersetzung. **Methylester**, F. 32° (A. **280**, 210).

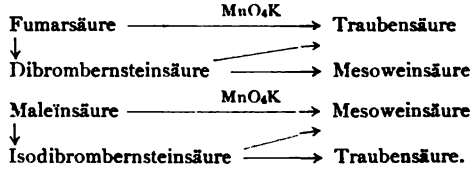
Isodichlorbernsteinsäure schmilzt bei 170° unt. Zers., entsteht aus dem **Anhydrid**, F. 95°, dem Additionsproduct von flüssigem Chlor an Maleïnsäureanhydrid. Das Anhydrid geht beim Erhitzen in Chlormaleïnsäureanhydrid über (A. **280**, 216).

Dibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, schwer löslich, zersetzt sich bei 200—235° in Bromwasserstoff und Brommaleïnsäure (S. 542), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Brommaleïnsäureanhydrid und Acetylbromid. **Methylester**, F. 62°. **Aethylester**, F. 68°.

Isodibrombernsteinsäure $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, F. 160°, leicht löslich, zerfällt bei 180° in Wasser und Bromfumarsäure (S. 542). Ihre Ester sind flüssig. **Anhydrid** $C_2H_2Br_2(CO)_2O$, F. 42°, aus Maleïnsäureanhydrid und Brom bereitet, zerfällt bei 100° in HBr und Brommaleïnsäureanhydrid (A. **280**, 207), **Anilsäure**, F. 144°. **Anil**, F. 177° (A. **292**, 233; **289**, 143).

Bei der Reduction liefern beide Dibrombernsteinsäuren: Aethylenbernsteinsäure, beim Kochen mit Jodkaliumlösung: Fumarsäure, beim Kochen mit Natronlauge oder Barytwasser: *Acetylendicarbonsäure* (A. **272**, 127). Beim Kochen mit 20 Theilen Wasser liefert die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure: Brommaleïnsäure, die leicht lösliche: Bromfumarsäure, während mit 200 Theilen Wasser gekocht, die schwer lösliche Dibrombernsteinsäure neben der gebromten

ungesättigten Säure noch viel Mesoweinsäure neben wenig Traubensäure und die leicht lösliche viel Traubensäure neben wenig Mesoweinsäure gibt (A. **292**, 295; **300**, 1). Beim Kochen des Silbersalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure mit Wasser entsteht *Mesoweinsäure* (s. d.), der leicht löslichen Isodibrombernsteinsäure: *Traubensäure* (B. **21**, 268). Durch Kochen des Baryum- oder Calciumsalzes der schwer löslichen Dibrombernsteinsäure entsteht viel *Mesoweinsäure* neben wenig *Traubensäure*. Die Widersprüche in diesen Reactionen (s. o.) erhellen aus der schematischen Darstellung der genetischen Beziehungen der 6 Säuren:



Trichlorbernsteinsäure ist eine krystallinische, äusserst leicht lösliche Masse, die aus Chlormaleïnsäure, Wasser und flüssigem Chlor im Sonnenlicht entsteht (A. **280**, 230).

Tetrachlorsuccinanil, F. 157°, wird neben Dichlormaleïnanilchlorid (S. 524) durch Einwirkung von PCl_5 auf Dichlormaleïnanil erhalten (A. **295**, 33).

Tribrombernsteinsäure $C_2HBr_3(CO_2H)_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom (und Wasser) auf Brommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure; nadelförmige Krystalle, die bei 136—137° schmelzen. Die wässerige Lösung zersetzt sich bei 60° in CO_2, HBr und Dibromacrylsäure $C_3H_2Br_2O_2$, die bei 85° schmilzt (S. 323).

Dibrombrenzweinsäuren. Durch Addition von Brom an Ita-, Citra- und Mesaconsäure entstehen drei Dibrombrenzweinsäuren, die bei der Reduction dieselbe Brenzweinsäure (S. 519) ergeben. Die **Ita-, Citra-** und **Mesa-dibrombrenzweinsäure** $C_5H_6Br_2O_4$ unterscheiden sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser. Die Itaverbindung bildet beim Kochen ihrer Lösung *Aconsäure* $C_5H_4O_4$ (s. d.); die Citra- und Mesaverbindung bilden dagegen *Brommethacrylsäure* (S. 326). Mit überschüssiger Alkalilauge geht die Citradibrombrenzweinsäure in Brommesaconsäure (S. 545) über.

Die Glutarsäuregruppe.

Die Glutarsäure und ihre Alkylsubstitutionsproducte sind wie die Aethylenbernsteinsäure durch ihre Eigenschaft ausgezeichnet, beim Erhitzen in Anhydrid und Wasser zu zerfallen. Die Anhydride geben leicht Anilsäuren, aus denen man Anile durch Wasserentziehung erhält Im Verhalten sind die Glutarsäuren den Aethylenbernsteinsäuren sehr ähnlich, aber sie anhydrisiren sich im allgemeinen schwerer mit Acetylchlorid und sind weniger flüchtig mit Wasserdampf.

Glutarsäure, *norm. Brenzweinsre*, [*Pentandisre*] $CH_2{<}^{CH_2CO_2H}_{CH_2CO_2H}$. F. 97°. ist isomer mit der Monomethylbernsteinsäure oder gewöhnlichen Brenzweinsäure, sowie mit der Aethyl- und der Di-

methylmalonsäure (S. 504). Sie ist zuerst durch Reduction von α-Oxyglutarsäure (S. 583) mit HJ-Säure erhalten worden. Synthetisch entsteht sie: aus Trimethylenbromid (S. 349) mittelst des Cyanides, aus Acetessigsäureester mittelst des Acetglutarsäureesters (S. 594), aus Glutaconsäure (S. 549), aus Propantetracarbonsäure oder Methylendimalonsäure $C_3H_4(CO_2H)_4$ durch Abspaltung von $2CO_2$, aus Hydroresorcin mit unterbromigsaurem Kalium (B. **32**, 1871). Sie krystallisirt in grossen monoklinen Tafeln und destillirt fast unzersetzt gegen 303°. Löst sich in 1,2 Th. Wasser von 14°.

Das Ca-Salz $C_5H_6O_4Ca + 4H_2O$ und Ba-Salz $C_5H_6O_4Ba + 5H_2O$ sind in Wasser leicht löslich: das erstere leichter in kaltem als in heissem; wie buttersaures Calcium (S. 285). **Monomethylester**, Kp.$_{20}$ 153°: **Dimethylester**, Kp. 214° (B. **26**, R. 276; C. 1900 I, 169). **Diaethylester**, Kp. 237°.

Das **Anhydrid** $C_5H_6O_3$, F. 56—57°, entsteht beim langsamen Erhitzen der Säure auf 230—280° und durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Silbersalz oder die Säure.

Glutarimid $CH_2<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>NH$, F. 152°, entsteht durch Destillation von glutarsaurem Ammonium, durch Erhitzen von Trimethylencyanid (s. u.) mit SO_4H_2 und Wasser auf 180—200° (C. 1902 I, 711) und durch Oxydation von Pentamethylenimid (S. 362) oder Piperidin mit H_2O_2 (B. **24**, 2777). Es liefert beim Glühen mit Zinkstaub wenig Pyridin (B. **16**, 1683).

Glutarsäuredihydrazid $(CH_2)_3(CONHNH_2)_2$, F. 176°. **Diazid**, explosives Oel (J. pr. Ch. [2] **62**, 194).

Nitril der Glutarsäure, *Trimethylencyanid* $CH_2<\begin{matrix}CH_2CN\\CH_2CN\end{matrix}$, F. —29°, Kp. 286° (C. 1901 II, 807), entsteht aus Trimethylenbromid und Cyankalium. Es liefert mit Alkohol und Natrium: *Pentamethylen-diamin* (S. 361) und *Piperidin* (S. 362), mit Hydroxylamin: *Glutarimiddioxim* (B. **24**, 3431).

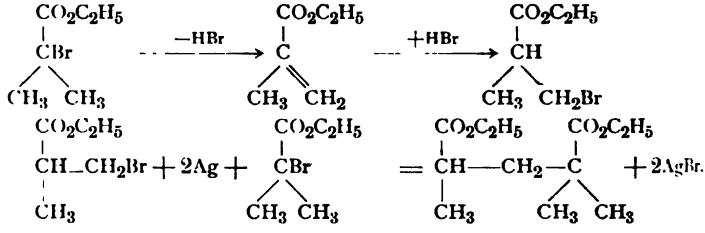
Pentachlorglutarsäure $CO_2H.CCl_2.CHCl.CCl_2CO_2H$ (B. **25**, 2219).

Monoalkylglutarsäuren: **α-Methylglutarsäure** $CH_2<\begin{matrix}CH_2CO_2H\\CH(CH_3)CO_2H\end{matrix}$, F. 76°, entsteht aus Saccharon durch Reduction, aus Champherphoron mit MnO_4K (B. **25**, 265). Synthetisch wurde sie von Methylacetessigester und β-Jodpropionsäure aus, sowie aus Laevulinsäure mit CNK erhalten. Auch entsteht sie bei der Spaltung des sog. Isobutenyltricarbonsäureesters, des Condensationsproductes von Bromisobuttersäureester mit alkoh. Na-Malonester (s. u.). Auch durch Spaltung der Alkylirungsproducte des Propan-1,1,3-tricarbonsäureesters sind eine Reihe α-alkylirter Glutarsäuren hergestellt worden (C. 1901 I, 302). Die α-Methylglutarsäure liefert mit P_2S_3 *Methylpenthiophen*. **Anhydrid**, F. 40°, Kp. 283°. **Anilsäuren** s. A. **292**, 211. **α-Aethylglutarsäure**, F. 60°, Kp.$_{30}$ 195°. **Anhydrid**, Kp. 275°. **Anilsäuren** s. A. **292**, 144, 215.

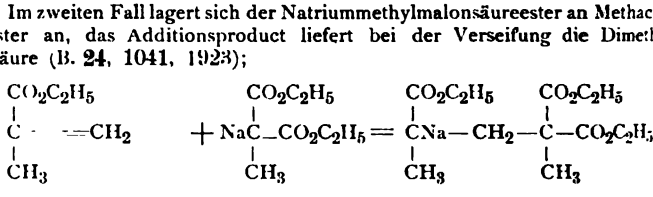
β-Methylglutarsäure, *Aethyliden-diessigsäure* $CH_3.CH(CH_2CO_2H)_2$, F. 86°, aus Crotonsäureester und Natriummalonsäureester. **Anhydrid**, F. 46°, Kp. 283° (B. **24**, 2888); **β-Aethylglutarsäure**, *Propyliden-diessigsäure*, F. 67°. Die beiden Säuren entstehen auch aus Aethyliden- und Propyliden-dimalonsäure. **β-Isopropylglutarsäure**, F. 100°, aus α-Cyan-β-isopropylglutarsäureester, gibt bei der

Oxydation mit CrO_3 Terpenylsäure (582), mit MnO_4K: Terebinsäure (S. 582) (C. 1899 I, 1157; 1900 II, 39, 467).

Di- und Trialkylglutarsäuren entstehen neben Tri- und Tetramethylbernsteinsäuren bei den Synthesen dieser letzteren Säuren aus α-Bromisobuttersäureester mit Silber (S. 502), mit Methylmalonsäureester u. s. w. Zur Erklärung der Bildung der bei diesen Reactionen nicht erwarteten Alkylglutarsäuren nimmt man an, dass ein Theil des α-Bromisobuttersäureesters unter Abspaltung von BrH in Methacrylsäureester übergeht. Bei der Silberreaction lagert sich BrH an den Methylacrylsäureester und das Silber entzieht dem α- und dem β-Bromisobuttersäureester das Brom, wodurch die Reste sich zu Trimethylglutarsäureester vereinigen (B. **22**, 48, 60):



Im zweiten Fall lagert sich der Natriummethylmalonsäureester an Methacrylsäureester an, das Additionsproduct liefert bei der Verseifung die Dimethylglutarsäure (B. **24**, 1041, 1923);



Die α,α_1-Dialkylglutarsäuren existiren meist gleich den sym. Dialkylbernsteinsäuren (S. 519) in zwei isomeren Formen (*Para-* und *Meso-* oder *Cis-* und *Trans*formen).

$\alpha\alpha_1$-Dimethylglutarsäuren $CH_2[CH(CH_3)CO_2H]_2$, F. 127° und 140° (A. **292**, 146; B. **29**, R. 421), entstehen auch aus CH_2J_2 und Natrium-α-cyanpropionsäureester. Durch Brom gehen beide Säuren in α-Bromproducte über, aus denen Oxydimethylglutarsäuren und deren Lactone erhalten wurden (B. **25**, 3221; A. **292**, 146). Durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wird die bei 127° schmelzende Säure in ihr bei 94° schmelzendes Anhydrid umgewandelt, während die bei 140° schmelzende Säure bei gelinder Wärme nicht angegriffen wird (B. **31**, 2112). **$\alpha\alpha_1$-Diaethylglutarsäuren**, F. 120° und 94°, entstehen auch durch Reduction der β-Oxydiaethylglutarsäure mit HJ (C. 1902 II, 107). Durch Erhitzen der Barytsalze von $\alpha\alpha_1$-Dimethyl- und Diaethylglutarsäure entstehen Dimethyl- und Diaethyltetramethylenketon (C. 1897 II, 342). **$\alpha\alpha_1$-Methylisobutylglutarsäuren**, F. 121° und 78°, aus Na-Isobutylmalonester und Bromisobuttersäureester etc. (C. 1900 II, 368).

$\alpha\beta$-Dimethyl-glutarsäure (A. **292**, 147; B. **29**, 2058).

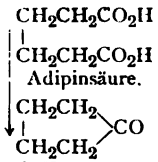
as-$\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäure $CO_2H.C(CH_3)_2.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 85°, Anhydrid, F. 38°, entsteht aus γ-Chlorisobutylessigsäure mit Cyankalium (C. 1898 II, 963; vgl. C. 1902 II, 25). Durch Behandlung des $\alpha\alpha$-Dimethylglutarsäureanhydrids mit Al_2Cl_6 in Chloroform wird z. Th. unter CO-Abspaltung Iso-

caprolacton und Brenzterebinsäure gebildet (C. 1902 I, 567). **ββ-Dimethylglutarsäure** $CO_2H.CH_2.C(CH_3)_2CH_2CO_2H$, F. 104°, Anhydrid 124°, aus Dimethylacrylsäureester mit Natrium- oder Kaliummalonsäureester und Zersetzen der Dimethylpropantricarbonsäure (A. **292**, 145; C. 1897 I, 28), aus ββ-Dimethylpropantetracarbonsäureestern (C. 1899 I, 926), aus ββ-Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-dicyanglutarsäureester oder -imid (C. 1901 I, 821; B. **33**, 3534) und aus Dimethylhydroresorcin (Bd. II) durch Oxydation mit BrOK (B. **82**, 1879). **Anilsäure**, F. 134°. Der Brom-β3-dimethylglutarsäureester gibt mit alkoholischem Kali die beiden *Caron*säuren (Bd. II). **ββ-Methylaethyl-, Methylpropyl-, Methylbutyl-** und **Diaethylglutarsäure**, F. 87°, 92°, 65° und 108° s. C. 1901 I, 821.

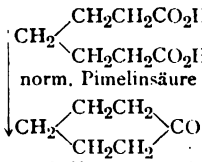
α,α,α_1-Trimethylglutarsäure $CO_2H.CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2CO_2H$, F. 97° (vgl. Tetramethylbernsteinsäure). Anhydrid, F. 96°, Kp. 262° (A. **292**, 220). **$\alpha\beta\beta$-Trimethylglutarsäure**, F. 88°, aus Camphersäure (Bd. II) und aus α-Cyan-$\alpha\beta\beta$-trimethylglutarsäureester. Anhydrid, F. 82° (C. 1899 I, 522); der durch Methyliren des α-Cyan-$\alpha_1\beta\beta$-trimethylglutarsäureesters entstehende α-Cyan-$\alpha\alpha_1\beta\beta$-tetramethylglutarsäureester liefert **$\alpha\alpha_1\beta\beta$-Tetramethylglutarsäuren** $COOHCH(CH_3)C(CH_3)_2CH(CH_3)COOH$, F. 140° u. 98° (C. 1900 II, 466). **$\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$-Tetramethylglutarsäure** $CH_2[C(CH_3)_2COOH]_2$, F. 186°, aus der β-Oxytetramethylglutarsäure mit HJ (C. 1900 II, 529).

Adipinsäuregruppe und höhere normale Paraffindicarbonsäuren.

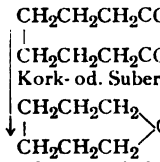
Die Adipinsäure $CO_2H[CH_2]_4CO_2H$ und die alkylirten Adipinsäuren sind unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Sie sowohl als die normale Pimelinsäure, die Suberinsäure und die Azelaïnsäure sind ausgezeichnet durch die Eigenschaft der Calciumsalze, beim Erhitzen *cyclische Ketone* zu liefern (J. Wislicenus, A. **275**, 309):



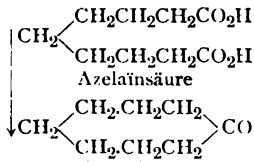
Adipinsäure. Oxo- od. Ketopentamethylen, [Cyclopentanon] (Bd. II)



norm. Pimelinsäure. Oxo- od. Ketohexamethylen, [Cyclohexanon] (Bd. II).



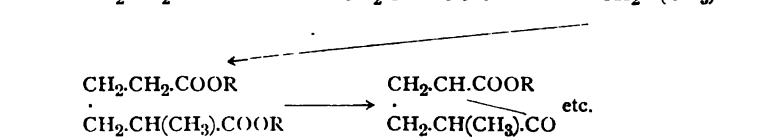
Kork- od. Suberinsre. Suberon (Bd. II), [Cycloheptanon].



Azelaïnsäure. Azelaon (Bd. II), [Cyclooctanon].

Cyclische Condensation wird auch bewirkt durch Einwirkung von Natrium auf die Ester der Adipinsäuren, Pimelinsäuren und — in geringerem Grade — auch der Suberinsäure: es entstehen *β-Ketocycloparaffincarbonsäureester* der all-

gemeinen Formel $(CH_2)_n<\begin{matrix}CO\\CHCO_2R'\end{matrix}$, welche, wie die Acetessigester, durch $NaOC_2H_5$ und Alkyljodide in der CH-Gruppe alkylirt, durch Kochen mit alkoholischem Natriumalkoholat wieder zu den Dicarbonsäureestern aufgespalten werden können. Dergestalt ergibt sich eine *Methode, die Adipinsäuren und Pimelinsäuren in α-Stellung zu alkyliren* (A. **317**, 27), z. B.:



Die Adipinsäure und die höheren normalen Paraffindicarbonsäuren vermögen mit Acetylchlorid gekocht ebenfalls Anhydride zu bilden, von denen noch nicht festgestellt ist, ob ihnen die einfache Molecularformel oder ein Multiplum derselben zukommt (B. **27**, R. 405; C. 1896 II, 1091).

Adipinsäure [*Hexandisäure*] $CO_2H[CH_2]_4CO_2H$, F. 148°, Kp.$_{10}$ 205.5°, ist zuerst durch Oxydation der Fette (adeps, Fett) mittelst Salpetersäure erhalten worden und entsteht ebenso aus Hexamethylen (B. **32**, 1770). Ferner bildet sie sich 1. durch Reduction von *Hydromuconsäure* (S. 549), synthetisch 2. aus β-Jodpropionsäure mit Silber bei 130—140° oder Kupfer bei 160° (B. **28**, R. 466), 3. aus bernsteinaethylestersaurem Kalium durch Electrolyse (A. **261**, 177), 4. aus Aethylendimalonsäure oder Butantetracarbonsäure, 5. durch Verseifen und Spalten des γ-Cyanpropylmalonesters oder des Tetramethylencyanids (C. 1901 I, 218, 610; II, 807). Durch Einwirkung von Natrium geht der Adipinsäureester in β-Ketopentamethylenmonocarbonsäureester (Bd. II; B. **27**, 103) über. Bei der Destillation ihres Kalksalzes entsteht Cyclopentanon (Bd. II). **Amid**, F. 222° (B. **32**, 1772). **Adipindinitril**, *Tetramethylencyanid*, F. +1°, Kp. 295°, aus Tetramethylenbromid oder -jodid mit CNK (C. 1901 I. 610; II, 807). **α-Methyladipinsäure**, F. 64°. **α-Aethyladipinsäure**, flüssig. **β-Methyladipinsäure**, F. 89°, Kp.$_{14}$ 211°, durch Oxydation von Pulegon und von Menthon (A. **292**, 148). $\alpha\alpha_1$-Dialkyladipinsäuren sind aus den entsprechenden $\alpha\alpha_1$-Dialkylaethylendimalonsäuren erhalten worden. **$\alpha\alpha_1$-Dimethyladipinsäuren**, F. 143° und 76°, sind auch aus den 2,5-Dibromhexanen (S. 349) mittelst CNK und Verseifung der Nitrile synthetisirt worden (B. **34**, 807) **$\beta\beta$-Dimethyladipinsäure**, F. 102°, und **$\alpha\beta\beta$-Trimethyladipinsäure**, F. 136°, aus Chlorisocapronsäureester mit Na-Malonester bez. Methylmalonester, Verseifung und Spaltung (C. 1901 II, 534). **α-Bromadipinsäure**, F. 131° (B. **28**, R. 466).

Norm. Pimelinsäure [*Heptandisäure*] $CO_2H[CH_2]_5CO_2H$, F. 105° (A. **292**, 150), entsteht aus *Suberon* durch Oxydation und aus Salicylsäure durch Natrium in amylalkoholischer Lösung (A. **286**, 259), ferner durch Erhitzen von Furonsäure $C_7H_8O_5$ mit HJ-Säure und durch Oxydation von Fetten (πιμελή Fett) mit Salpetersäure (s. u.). Synthetisch wird sie aus Pentantetracarbonsäure erhalten (B. **26**, 709). Durch Destillation ihres Kalksalzes entsteht Pimelinketon oder [*Cyclohexanon*] (S. 531).

Alkylpimelinsäuren: **α-, β-, γ-Methylpimelinsäure**, F. 54°, 49°, 56°, werden aus o-, m-, p-Kresotinsäure (Bd. II) oder besser den Dibromsubstitutionsproducten dieser Säuren durch Reduction mit Amylalkohol und Na-

trium gewonnen (A. **295**, 173). Die α-Säure entsteht auch aus der entsprechenden Tetracarbonsäure (B. **29**, 729), sowie durch Säurespaltung des Methylketohexamethylencarbonsäureesters (S. 532).

$\alpha\alpha_1$-Dimethylpimelinsäuren, F. 81° und 76° (B. **28**, R. 465). **$\alpha\beta\alpha_1$-Trimethylpimelinsäure**, Kp.$_{15}$ 214° (B. **28**, 2943).

$\alpha\alpha_1$-Dibrompimelinsäure, F. 141°. **Diaethylester**, Kp.$_{28}$ 224°, gibt mit Natriumaethylat Δ^1-Cyclopentendicarbonsäure (Bd. II).

Suberinsäure, *Korksäure*, [*Octandisäure*] $CO_2H[CH_2]_6CO_2H$, F. 140°, wird durch Kochen von Korkfeilspähnen (suber, Kork) (B. **26**, 3089) oder fetten Oelen mit NO_3H gewonnen (B. **26**, R. 814). Synthetisch wurde ihr Aethylester, Kp. 280—282°, durch Electrolyse des glutaraethylestersauren Kaliums dargestellt. Durch Destillation ihres Kalksalzes liefert sie *Suberon* (S. 531) (A. **275**, 356). **Anhydrid**, F. 62°. **Diamid**, F. 216° (B. **31**, 2344). **Dihydrazid**, F. 185°. **Diazid**, F. 25°, s. a. 1,6-Hexamethylendiamin S. 361 (J. pr. Ch. [2] **62**, 198).

Höhere Paraffindicarbonsäuren entstehen (neben Oxalsäure, Bernsteinsäure und Korksäure) durch Oxydation der Fettsäuren und Oelsäuren mit Salpetersäure. Die höheren Acetylencarbonsäuren (S. 331) werden durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure meist in Dicarbonsäuren $C_nH_{2n}O_4$ übergeführt. Das Gemenge der gebildeten Säuren wird gewöhnlich durch fractionirte Krystallisation aus Aether getrennt, wobei die weniger löslichen höheren Glieder sich zuerst ausscheiden (B. **14**, 560). Ferner sind derartige Säuren durch Spaltung von Ketoximsäuren mit concentrirter Schwefelsäure erhalten worden, z. B. Sebacinsäure aus Ketoximstearinsäure. Ueber die Bedeutung dieser Reaction s. S. 328.

Lepargylsäure, Azelaïnsäure [*Nonandisäure*] $CO_2H[CH_2]_7CO_2H$, F. 106°, durch Oxydation von Oelsäure und von Ricinusöl mit Salpetersäure oder Permanganat erhalten (B. **17**, 2214; C. 1900 I, 250). (Der Name ist aus Azotsäure = Salpetersäure und Elaïnsäure = Oelsäure geformt). Synthetisch wird sie aus Pentamethylenbromid und Natriumacetessigester bereitet (B. **26**, 2249). Sie gibt mit Kalk destillirt Azelaon (S. 531 und Bd. II). **Aethylester**, Kp. 291° (A. **307**, 375). **Anhydrid**, F. 52°. **Nitril**, Kp.$_{21}$ 195° (C. 1898 II, 848).

Sebacinsäure [*Dekandisäure*] $CO_2H[CH_2]_8CO_2H$, F. 133°, entsteht 1. bei der trockenen Destillation der Oleïnsäure, 2. bei der Oxydation von Stearinsäure, Wallrath und Ricinusölsäure mit Salpetersäure, 3. aus Ketoximstearinsäure, 4. aus Heptantetracarbonsäure (B. **27**, R. 413). **Anhydrid**, F. 78°. **Diaethylester**, Kp.$_{20}$ 196°. **Dihydrazid**, F. 185°. **Diazid**, F. 34°. sym.-**Sebacinhydrazin** $(CH_2)_8{<}\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}$, F. 142° (J. pr Ch. [2] **62**, 216).

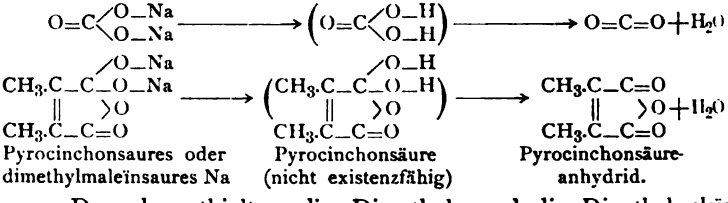
Nonandicarbonsäure $(CH_2)_9(COOH)_2$, F. 110°, wird aus ω-Oxyundecylsäure (S. 402) durch CrO_3. **Dekandicarbonsäure** $(CH_2)_{10}(COOH)_2$, F. 127°, aus ω-Bromundecylsäure mit CNK, sowie durch Electrosynthese aus Pimelinestersäure erhalten (B. **34**, 900; C. 1901 II, 1046).

Brassylsäure $(CH_2)_{11}(CO_2H)_2$, durch Oxydation von Behenolsäure und Erucasäure erhalten, schmilzt bei 114° (B. **26**, 639, R. 795, 811). Synthetisch ist sie aus ω-Bromundecylsäureester durch Condensation mit Na-Malonester in Alkohol, Verseifen und Spalten des Condensationsproductes gewonnen worden. Ueber das Entstehen einer isomeren, bei 82° schmelzenden Säure (wahrscheinlich α-Methyldekandicarbonsäure) bei dieser Reaction s. B. **34**, 893 (vgl. C. 1901 II, 1046).

Roccellsäure $C_{17}H_{32}O_4$, F. 132°, kommt frei in *Roccella tinctoria* vor.

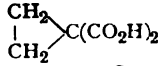
B. Olefindicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

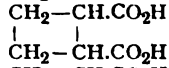
Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Säuren der Oxalsäurereihe, den Paraffindicarbonsäuren in derselben Beziehung wie die Säuren der Acrylsäurereihe, die Olefinmonocarbonsäuren, zu den Fettsäuren. Während aber von sämmtlichen Säuren der Oxalsäurereihe die freien Säurehydrate bekannt sind, finden sich unter den ungesättigten Säuren einige, die wie die Kohlensäure nur in Anhydridform vorkommen. Versucht man aus den Salzen die freien Säuren abzuscheiden, so spalten ihre Hydrate im Momente der Entstehung Wasser ab und gehen in die entsprechenden Anhydride über, z. B. Dimethyl- und Diaethylmaleïnsäureanhydrid. Die Analogie derartiger Säuren mit der Kohlensäure, auf die schon früher hingewiesen wurde (S. 335) findet ihren Ausdruck in folgenden Constitutionsformeln (A. **254**, 169; **259**, 137):

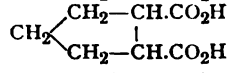


Danach enthielten die Dimethyl- und die Diaethylmaleïnsäure so wenig wie die Kohlensäure zwei Carboxylgruppen. Auch in den Salzen und Estern der Säure wäre ein γ-Lactonring vorhanden. Die hypothetischen Säurehydrate wären ungesättigte γ-Dioxylactone.

Isomer mit den Olefindicarbonsäuren von gleichem Kohlenstoffgehalt sind die Cycloparaffindicarbonsäuren, die später im Anschluss an die Cycloparaffine abgehandelt werden (Bd. II), z. B.:

Trimethylendicarbonsäure . . . 

Tetramethylendicarbonsäure . . 

Pentamethylendicarbonsäure 

Von dem niedrigsten Glied der Reihe sind zwei Structurisomere denkbar, die Methylenmalonsäure $CH_2{:}C(CO_2H)_2$ und die Aethylendicarbonsäure $CO_2HCH{:}CHCO_2H$.

Die Methylenmalonsäure ist nur in Form ihres Esters bekannt, dagegen kennt man zwei Säuren: die *Fumarsäure* und die

Maleïnsäure, die man als verschiedene Modificationen der Aethylendicarbonsäure aufzufassen pflegt.

a) **Alkylenmalonsäuren.** **Methylenmalonsäureester** $CH_2{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Methylenjodid und 2 Mol. Natriumaethylat auf 1 Mol. Malonsäureaethylester, neben β-Aethoxylisobernsteinsäureester $C_2H_5.O.CH_2.CH(CO_2R)_2$ (B. **22**, 3294; **23**, R. 194; A. **278**, 43). Er destillirt unter vermindertem Druck als ein leicht bewegliches, stechend riechendes Oel, das sich beim Stehen schnell in eine weisse feste Masse der dimeren Modification $(C_8H_{12}O_4)_2$ verwandelt (C. 1898 II, 1169). Der flüssige Ester vereinigt sich mit Brom. S. a. β-Oxyisobernsteinsäure S. 574.

Durch Condensation von Aethylaldehyd und Chloral mit Malonsäureester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehen (A. **218**, 145): **Aethylidenmalonsäureester** $CH_3CH{:}C(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{17}$ 116°, u. **Trichloraethylidenmalonsäureester** $CCl_3.CH{:}C(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{23}$ 160°. Durch Verseifen des ersteren mit Barytwasser entsteht aus ihm eine Oxydicarbonsäure $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$. Mit Malonsäureester vereinigt sich der Aethylidenmalonester zu Aethylidendimalonsäureester. **Isopropylenmalonsäure** $(CH_3)_2C{:}C(CO_2H)_2$, F. 170°, Aethylester, $Kp._{120}$ 176°, entsteht aus Malonsäureester und Aceton mit Essigsäureanhydrid (B. **28**, 785, 1122; vgl. B. **34**, 1955).

Aus Cyanessigester mit Aldehyden und Natriumaethylat entstehen olefinische Nitrilsäureester wie **Aethylidencyanessigester** $CH_3CH{:}C(CN)CO_2R$ (C. 1901 I, 1271; vgl. C. 1898 I, 664). Auch Aceton kann mit Cyanessigester mittelst Diaethylamin zu **Isopropylidencyanessigester** $(CH_3)_2C{:}C(CN)CO_2C_2H_5$, F. 28°, condensirt werden (B. **33**, 3530).

Allylmalonsäure $CH_2{:}CH.CH_2.CH(CO_2H)_2$, aus Malonsäureester mittelst Jodallyl entstehend, krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 103° (A. **216**, 52). Vgl. γ-Valerolacton S. 401 und Carbovalerolactonsäure S. 575. **Aethylallylmalonsäure** und Homologe s. B. **29**, 1856 und C. 1898 II, 660.

b) **Olefindicarbonsäuren, deren Carboxylgruppen mit 2 Kohlenstoffatomen verbunden sind** (vgl. S. 534).

Bildungsweisen: Aehnlich den Acrylsäuren können sie aus den gesättigten Dicarbonsäuren durch Entziehung von 2H-Atomen erhalten werden, indem man 1. den Monobromderivaten BrH entzieht:

$$\underset{\text{Brombernsteinsäure}}{C_2H_3Br(CO_2H)_2} \xrightarrow{-HBr} \underset{\text{Fumarsäure.}}{C_2H_2(CO_2H)_2}$$

2. auf die Dibromderivate Jodkalium einwirken lässt (S. 319, 527). So entsteht aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure Fumarsäure:

$$C_2H_2Br_2(CO_2H)_2 + 2KJ = C_2H_2(CO_2H)_2 + 2KBr + J_2;$$

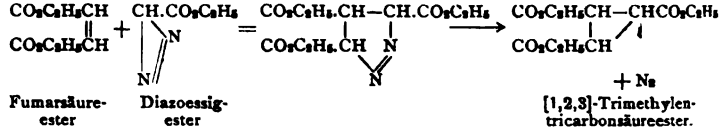
ferner entsteht aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure $C_3H_4Br_2(CO_2H)_2$: Mesaconsäure $C_3H_4(CO_2H)_2$. Manchmal gewinnt man die ungesättigten Säuren 3. aus den Oxydicarbonsäuren durch Abspaltung von Wasser (s. u. Fumarsäure).

Verhalten. Die Olefindicarbonsäuren zeigen eine ähnliche Neigung zu Additionsreactionen wie die Olefinmonocarbonsäuren. Sie werden 1. durch Wasserstoff in Paraffindicarbonsäuren, 2.

durch Halogenwasserstoffe, bes. HBr, und 3. durch Halogene in halogensubstituirte Paraffindicarbonsäuren verwandelt. 4. Durch Erhitzen mit Alkalilauge kann eine Addition von Wasser erzielt werden, wodurch Monoxyparaffindicarbonsäuren entstehen, andere lagern sich in Isomere um (B. **26**, 2082). Umlagerungen in Isomere hat man auch durch Erhitzen mit Wasser oder mit Säuren bewirkt (vgl. Fumar- und Maleïnsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure). 5. Einige Olefindicarbonsäuren sind mit MnO_4K zu Dioxyparaffindicarbonsäuren oxydirt worden.

6. Durch Addition von Ammoniak, Anilin u. a. Basen hat man Amido- und substituirte Amidoparaffindicarbonsäuren oder deren Abkömmlinge erhalten.

7. Mit Diazoessigester vereinigen sie sich zu Pyrazolinderivaten (A. **273**, 214; B. **27**, 868), aus denen unter Abspaltung von Stickstoff Trimethylenderivate entstehen (S. 428):



Fumarsäure-ester | Diazoessig-ester | [1,2,3]-Trimethylen-tricarbonsäureester.

Weitaus die wichtigsten Säuren dieser Reihe sind die beiden isomeren Anfangsglieder: die Fumarsäure und die Maleïnsäure.

Fumarsäure $C_2H_2(CO_2H)_2$ findet sich in freiem Zustande in vielen Pflanzen, so im isländischen Moos, in *Fumaria officinalis*, in einigen Pilzen. Sie entsteht 1. beim Erhitzen von inactiver und activer Aepfelsäure, neben Wasser und Maleïnsäureanhydrid (B. **12**, 2281; **18**, 676), sowie auch beim Kochen von Aepfelsäure mit Natronlauge (B. **88**, 1453); 2. aus Monochlor- und Monobrombernsteinsäure beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen; 3. aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure mit Jodkalium. 4. Synthetisch aus Dichlor- oder Dibromessigsäure und malonsaurem Silber, sowie aus Glyoxylsäure und Malonsäure beim Erhitzen mit Pyridin (B. **84**, 53). 5. Aus Maleïnsäure; s. u. die Zusammenstellung der Umwandlungen von Fumar- und Maleïnsäure ineinander. Man gewinnt sie aus Bromsuccinylbromid, dem Einwirkungsproduct von P und Br auf Bernsteinsäure, durch Kochen mit Wasser (B. **28**, 3757).

Eigenschaften: Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen weissen Nadeln. Sie sublimirt gegen 200° und zerfällt bei höherer Temperatur theilweise in Maleïnsäureanhydrid und Wasser.

Salze. **Silbersalz** $C_4H_2O_4Ag_2$, sehr schwer löslich und ziemlich lichtbeständig. **Baryumsalz** $C_4H_2O_4Ba + 3aq$, weisse, prismatische Krystalle, die leicht verwittern und durch Kochen mit Wasser in das in Wasser so gut wie unlösliche $C_4H_2O_4Ba$ übergehen.

Ester. Die Fumarsäureester entstehen: 1. aus furmarsaurem Silber mittelst Jodalkylen; 2. aus Fumarsäure, Alkoholen und Salzsäure; 3. aus den Estern von Monobrombernsteinsäure, Aepfelsäure und Acetyläpfelsäure bei langsamer Destillation (B. **22**, R. 813); 4. aus Maleïnsäureestern, siehe weiter unten bei den Umwandlungen von Fumar- und Maleïnsäure ineinander (S. 539) und aus Diazoessigestern durch Erhitzen (B. **29**, 763). **Methylester** $C_2H_2(CO_2CH_3)_2$, F. 102°, Kp. 192°. **Aethylester**, Kp. 218° (B. **12**, 2283). Mit Brom verbinden sich die Fumarsäureester zu Dibrombernsteinsäureestern. Aber auch viele andere Substanzen vermögen sich leicht an sie zu addiren, z. B. Natriumacetessigester, Natriummalonsäureester (B. **24**, 309, 2887, R. 636), Natriumcyanessigester (B. **25**, R. 579), Diazoessigester (S. 427), Phenylazoimid u. a. m.

Fumarylchlorid $COCl.CH{:}CH.COCl$, Kp. 160°, entsteht aus Fumarsäure und PCl_5 (B. **18**, 1947), geht mit Brom in Dibromsuccinylchlorid (A. Suppl. **2**, 86), mit Natriumsuperoxydhydrat in **Fumarsäureperoxyd** $C_4H_2O_4$ über, ein weisses, bei 80° verpuffendes Pulver (B. **29**, 1726).

Fumaraminsäure $CONH_2CH{=}CH.CO_2H$, schmilzt bei 217°, entsteht beim Behandeln von Asparagin mit JCH_3 und Kalilauge (A. **259**, 137).

Fumaramid $CONH_2CH{=}CH.CONH_2$, F. 266° (B. **25**, 643).

Fumarhydrazid $NH_2.NH.CO.CH{:}CH.CO.NH.NH_2$, schmilzt bei 220° unter Zersetzung. **Fumarazid** krystallinisch, explodirt leicht, gibt mit Alkohol gekocht Fumaraethylurethan (B. **29**, R. 231).

Fumaranilsäure $CONHC_6H_5CH{=}CHCO_2H$, F. 231°, aus Fumaranilsäurechlorid und Wasser. **Fumaranilsäurechlorid** $CONHC_6H_5CH{=}CHCOCl$, F. 120°, bildet aus Aether krystallisirt durchsichtige, stark lichtbrechende, schwefelgelbe prismatische Nadeln oder Platten. Es entsteht durch Einwirkung von Anilin auf Fumarylchlorid im Ueberschuss. **Fumarsäuredianilid** $CONHC_6H_5CH{=}CHCONHC_6H_5$ (A. **289**, 144).

Maleïnsäure $C_4H_4O_4$, F. 130°, kocht bei 160° unter Spaltung in Maleïnsäureanhydrid und Wasser. Ihr Anhydrid entsteht, wie bei der Fumarsäure schon erwähnt wurde, 1. bei raschem Erhitzen der Aepfelsäure; 2. durch langsame Destillation von Monochlor-, Monobrombernsteinsäure- und Acetyläpfelsäureanhydrid unter gewöhnlichem Druck; 3. durch Einwirkung von PCl_5 auf Aepfelsäure (A. **280**, 216), 4. Synthetisch bildet sich Maleïnsäure in geringer Menge durch Einwirkung von Ag oder Na auf Dichloressigsäure und Dichloressigester. 5. Durch Spaltung der Trichlorphenomalsäure oder β-Trichloracetylacrylsäure (S. 448) mit Barytwasser entsteht neben $CHCl_3$ Maleïnsäure. 6. Aus Fumarsäure, s. u. die Umwandlungen der Fumar- und Maleïnsäure ineinander.

Eigenschaften. Die Maleïnsäure krystallisirt in grossen Prismen oder Tafeln, ist in kaltem Wasser leicht löslich und besitzt einen eigenthümlichen widerlichen Geschmack.

Salze. $C_4H_2O_4Ag_2$ fällt als feiner Niederschlag, der sich allmählich in grössere Krystalle umwandelt. $C_4H_2O_4Ba + 1aq$ in heissem Wasser löslich, krystallisirt gut.

Ester entstehen aus dem Silbersalz durch Jodalkyle: **Methylester** $C_4H_2O_4(CH_3)_2$, Kp. 205°, **Aethylester**, Kp. 225°, gehen mit Jod erhitzt grösstentheils in die Fumarsäureester über.

Maleïnsäureanhydrid $\begin{matrix}CHCO\\ \|\\ CHCO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 53°, Kp. 202°, entsteht 1. beim Destilliren von Maleïnsäure oder Fumarsäure für sich; 2. mit Acetylchlorid; 3. wie oben erwähnt bei der Destillation von Monochlor- oder Monobrombernsteinsäure-, sowie Acetyläpfelsäureanhydrid (A. **254**, 155); 4. aus Fumarsäure mit PCl_5, $POCl_3$, P_2O_5 (A. **268**, 255). Man reinigt es durch Krystallisation aus $CHCl_3$ (B. **12**, 2281; **14**, 2546). Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, riecht schwach stechend und verbindet sich mit Wasser zu Maleïnsäure, mit Brom zu Isodibrombernsteinsäureanhydrid; vgl. Asparagin S. 579.

Maleïnsäurechlorid (B. **18**, 1947).

Maleïnaminsäure $\begin{matrix}CHCONH_2\\ CHCOOH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CHC(OH)(NH_2)\\ CHCO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 153°.

Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht aus Maleïnsäureanhydrid und Ammoniak. Durch wässeriges Kali geht sie in Maleïnsäure, durch alkoholisches Kali in Fumarsäure über. **Maleïnmethylaminsäure**, F. 149° (B. **29**, R. 653).

Maleïnanilsäure $\begin{matrix}CHCONHC_6H_5\\ CHCOOH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}CHC(OH)(NHC_6H_5)\\ CHCO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 187°, entsteht durch Einwirkung von Anilin auf eine aetherische Lösung von Maleïnsäureanhydrid. Beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck spaltet sie sich in Maleïnsäureanhydrid und Anilin, die sich in der Vorlage wieder zu Maleïnanilsäure vereinigen. Mit alkoholischer Kalilauge und Barytwasser wird sie in Fumarsäure verwandelt (A. **259**, 137).

Maleïnanil $\begin{matrix}CHCO\\ \|\\ CHCO\end{matrix}\!\!>\!NC_6H_5$, F. 91°, entsteht durch Erhitzen von äpfelsaurem Anilin, bildet lebhaft gelb gefärbte Nadeln und vereinigt sich leicht mit Anilin zu dem bei 211° schmelzenden Phenylasparaginanil (A. **239**, 154). **Maleïndianilid**, F. 175°, s. C. 1901 I, 171.

Amidomaleïnimid $\begin{matrix}CH.C{=}N.NH_2\\ CH.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 111°, entsteht aus Maleïnsäureanhydrid und Hydrazinhydrat in Alkohol und geht beim Erhitzen seiner Lösung in

Maleïnhydrazid $\begin{matrix}CH.CO.NH\\ CH.CO.NH\end{matrix}$, weisse, bei 250° noch nicht schmelzende Kryställchen über. Es ist eine starke Säure.

Verhalten der Fumarsäure und der Maleïnsäure.

1. Bei der Electrolyse der Alkalisalze geben beide Säuren Acetylen (S. 105).

2. Durch Natriumamalgam oder Zink werden beide Säuren zu Bernsteinsäure reducirt.
3. Mit Natronlauge auf 100° erhitzt, gehen beide Säuren in inactive Aepfelsäure über (A. **269**, 76), andrerseits wird Aepfelsäure durch Kochen mit Natronlauge in Fumarsäure umgewandelt (S. 536).
4. Mit Natriumalkoholaten geben Fumarsäure- und Maleïnsäureester: Alkyloxybernsteinsäuren (B. **18**, R. 536).
5. Mit Brom liefert:
   Fumarsäure: Dibrombernsteinsäure,
   Fumarsäureester: Dibrombernsteinsäureester,
   Fumarylchlorid: Dibromsuccinylchlorid,
   Maleïnsäureanhydrid: Isodibrombernsteinsäureanhydrid.
6. Mit Kaliumpermanganat liefert (B. **14**, 713):
   Fumarsäure: Traubensäure,
   Maleïnsäure: Mesoweinsäure.

Umwandlung der Fumar- und Maleïnsäure ineinander.

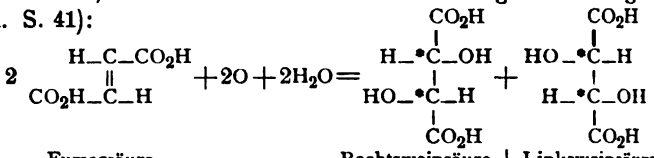
1. Fumarsäure geht beim Erhitzen, beim Behandeln mit PCl_5, $POCl_3$ und P_2O_5 (A. **268**, 255; **278**, 31) in Maleïnsäureanhydrid über.
2. Maleïnsäure geht in Fumarsäure über.
   a) beim Erhitzen für sich im geschlossenen Rohr auf 200° (B. **27**, 1365);
   b) bei der Einwirkung von kalter HCl-, HBr-, HJ-Säure und anderen Säuren: SO_2 und H_2S (B. **24**, R. 823), N_2O_3 (B **88**, 3241), sowie bei der Einwirkung von Brom im Sonnenlicht (B. **29**, R. 1080).
   c) Durch Erhitzen der Maleïnsäureester mit Jod entstehen Fumarsäureester.
   d) Aus Maleïnaminsäure und Maleïnanilsäure wird durch alkoholisches Kali Fumarsäure erhalten.

Die Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure.

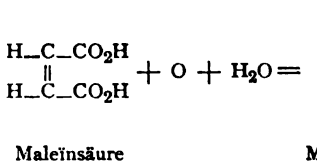
Die zur Zeit bevorzugte Ansicht über die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure wurde in der Einleitung, in dem Abschnitt über die geometrische Isomerie, Stereoisomerie bei Aethylenderivaten (S. 41) dargelegt. Darnach sieht man in der Maleïnsäure, die leicht ein Anhydrid bildet, die Atomgruppen in plansymmetrischer Configuration, in der die Carboxylradicale so nahe als möglich stehen, wodurch die Anhydridbildung erleichtert wird. Der Fumarsäure, die kein ihr entsprechendes Anhydrid zu bilden vermag, schreibt man die centrisch- oder axialsymmetrische Structur zu.

Diese Raumformeln erklären den genetischen Zusammenhang, in welchem, wie Kekulé und Anschütz zeigten, die Fumarsäure mit der Traubensäure und die Maleïnsäure mit der inactiven Weinsäure stehen, in durchaus befriedigender Weise. Nach der van 'tHoff-Le Bel'schen Auffassung der vier Säuren wird die Oxydation der Fumarsäure mit MnO_4K zu Traubensäure und

der Maleïnsäure zu Mesoweinsäure durch folgende Formeln veranschaulicht, denen eine räumliche Bedeutung unterzulegen ist (vgl. S. 41):



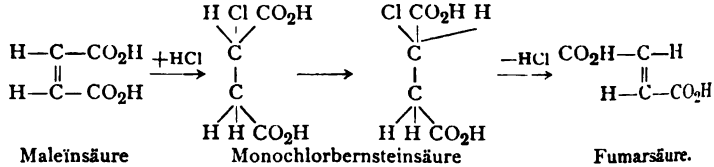
Fumarsäure — Rechtsweinsäure + Linksweinsäure = Traubensäure.



Maleïnsäure — Mesoweinsäure.

Die Oxydation der beiden Säuren stellt man sich auf Grund der stereochemischen Formeln so vor, dass die Lösung der doppelten Bindung in der Fumarsäure durch Addition der OH-Gruppen zu gleichviel Molecülen Rechts- und Linksweinsäure führt, die Lösung der doppelten Bindung in der Maleïnsäure dagegen nur Mesoweinsäure ergeben kann.

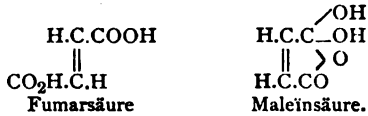
Im Anschluss an diese Betrachtungsweise hat J. Wislicenus die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure z. B. durch Salzsäure in folgender Art zu erklären versucht. Während in der Fumarsäure und der Maleïnsäure sich die doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatome nicht unabhängig von einander, also nicht in entgegengesetzter Richtung drehen können, wird durch Aufhebung der doppelten Bindung, herbeigeführt durch die Addition zweier einwerthiger Atome, die freie Drehbarkeit hergestellt. J. Wislicenus erklärt demgemäss die Umlagerung von Maleïnsäure in Fumarsäure mittelst Salzsäure folgendermassen: »Bei der grossen Leichtigkeit, mit welcher die Maleïnsäure im Vergleich zur Fumarsäure Additionsproducte bildet (B. 12, 2282), wird sie zunächst die Elemente der Mineralsäuren (z. B. HCl) aufnehmen und in eine substituirte Bernsteinsäure übergehen, welche unter dem richtenden Einfluss der grösseren Affinitäten durch Drehung des einen Systems gegen das andere die bevorzugte Lagerung annimmt (in der die gleichartigen Gruppen möglichst entfernt von einander stehen) und nun unter dem Einfluss der theils durch das anwesende Wasser, theils durch die Schwerlöslichkeit der Fumarsäure bedingten Abspaltung von Chlorwasserstoff zu Fumarsäure werden muss.«



Maleïnsäure — Monochlorbernsteinsäure vor der Drehung — nach der Drehung in die bevorzugte Lagerung — Fumarsäure.

Allein das Zwischenproduct, die Monochlorbernsteinsäure, ist in fr
Zustande bekannt, also in der bevorzugten Lagerung. Die freie Monocl
bernsteinsäure ist beständig gegen Salzsäure bei 10° und das Monochlorb
steinsäureanhydrid geht mit Wasser in Monochlorbernsteinsäure über, an
Fumarsäure zu bilden, obgleich dabei die Monochlorbernsteinsäure, ebenso
es J. Wislicenus bei der Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure
aussetzt, aus der nicht bevorzugten Lagerung in die bevorzugte Lagerung d
Drehung übergehen würde (Anschütz, A. **254**, 168). Diese Thatsache
durchaus nicht die einzige, mit der die obige Erklärung des Mechanismus
Umwandlungsreactionen von Maleïnsäure und Fumarsäure ineinander mit den
obachtungen im Widerspruch steht (vgl. B. **20**, 3306; **24**, R. 822; **24**, 3620;
R. 418; **26**, R. 177; **259**, 1; **280**, 226).

In der Einleitung zu den Olefindicarbonsäuren wurde bereits da
hingewiesen, dass einige Olefindicarbonsäuren nur in Anhydridform zu exis
vermögen, indem ihr Hydrat im Moment der Abscheidung aus den Salze
Anhydrid und Wasser zerfällt. Diese Säuren sind mit der Maleïnsäure i
verwandt, es sind die dialkylsubstituirten Maleïnsäuren (S. 547), während
monoalkylsubstituirten Maleïnsäuren (S. 544) zwar noch in Hydratform a
treten vermögen, aber schon weit leichter in Anhydridform übergehen, als
Maleïnsäure selbst. Wenn man im Hinblick auf die Analogie mit Kohlens
die Salze der Dialkylmaleïnsäuren von einem hypothetischen Säurehydrat
abgeleitet denkt, in dem die beiden OH-Gruppen an demselben Kohlenstoffa
stehen, so liegt die Uebertragung dieser Betrachtung auf die den Dialkylma
säuren so ähnlichen Monoalkylmaleïnsäuren und auf die Maleïnsäure selbst,
der Hand. Durch die Annahme, die Fumarsäure sei die symmetrische Aeth
dicarbonsäure und die Maleïnsäure das dieser Dicarbonsäure entsprech
γ-Dioxylacton, wird eine stereochemische Formulir[illegible] der beiden Säuren ke
wegs unmöglich gemacht. Vielleicht bedingen sich sogar die stereochemi
verschiedene Anordnung und die verschiedene structurchemische Lagerung
in beiden Säuren enthaltenen Atome wechselseitig (A. **254**, 168):



Fumarsäure Maleïnsäure.

Allein auch dieser Auffassung gelingt bis jetzt eine befriedigende
klärung aller Umwandlungsreactionen der Säuren ineinander nicht. Ueber
Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleïnsäure vgl. A. **239**,

Verknüpft sind die Betrachtungen über die Ursache der Isomerie
Fumar- und Maleïnsäure mit der Frage nach dem Wesen der dopp
Bindung (S. 44).

Schliesslich sei noch auf den Unterschied der Verbrennungswärmen be
Säuren hingewiesen, der ausdrückt, dass die in Form von Atombewegun
den Säuren vorhandene Energie beträchtlich verschieden ist. »Diese Thats
gibt die Möglichkeit, den Grund der Isomerie nicht ausschliesslich in der
schiedenen Verkettung der Atome, oder in der verschiedenen räumlichen
ordnung derselben zu suchen, sondern auch die verschiedene Grösse der
wegung der Atome (oder Atomcomplexe) in Betracht zu ziehen.« »Es ist
auch möglich sich einen Fall vorzustellen, wo die Isomerie nur durch
Verschiedenheit des Energieinhaltes bedingt sein würde bei völliger Gleich
der Verkettung und sogar der räumlichen Anordnung der Atome.« N

Structur und Raum-Isomerie würde das zur Hypothese der Energie- oder dynamischen Isomerie führen (Tanatar, A. **278**, 54; B. **11**, 1027; **29**, 1300), die diesen Namen mehr verdienen würde, als die Betrachtungsergebnisse, auf welche bei den sym. Dialkylbernsteinsäuren hingewiesen wurde (S. 520). Klinger schlägt für die Art der Isomerie, die dadurch hervorgerufen wird, dass bei Molecülen von gleichem Gewicht und gleichem chemischen Bau der Energieinhalt ein ungleicher ist, den Namen »*Alloergatie*« (von ergasia bezw. ergatia Arbeit, Werk und That) vor (B. **32**, 2194).

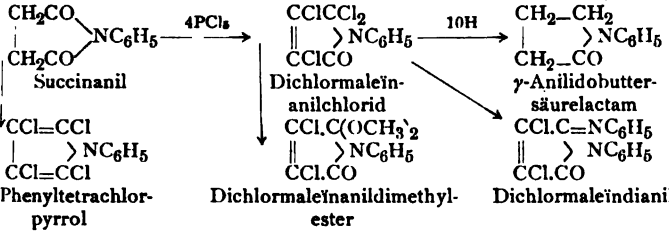
Die Auffassung der Fumarsäure als einer polymeren Modification der Maleïnsäure ist ebenfalls noch nicht ausgeschlossen. Die identische Dampfdichte des Fumar- und Maleïnsäureesters beweist in dieser Hinsicht nichts, da auch die Dampfdichte der Traubensäure- und Weinsäureester identisch ist, trotzdem das Molecül der festen Traubensäure aus je einem Molecül Rechts- und Linksweinsäure zusammengesetzt ist. Ebenso liegt es mit den Ergebnissen der Gefrierpunktserniedrigung.

Halogensubstituirte Fumar- und Maleïnsäuren.

Monochlorfumarsäure $C_4H_3ClO_4$, F. 192°, 1. aus Weinsäure mit PCl_5 oder PCl_3, 2. aus den beiden Dichlorbernsteinsäuren, 3. aus Acetylendicarbonsäure und rauchender Salzsäure. **Monochlormaleïnsäure**, F. 106°. **Anhydrid**, F. 0° und 34°, Kp. 197°, Kp.$_{25}$ 95°, aus Chlorfumarsäure mit Acetylchlorid und aus Isodichlorbernsteinsäureanhydrid durch Erhitzen (A. **280**, 222). **Monobromfumarsäure** $C_4H_3BrO_4$, F. 179°, aus Acetylendicarbonsäure mit HBr und aus Isodibrombernsteinsäure durch kochendes Wasser. **Monobrommaleïnsäure**, F. 128°, entsteht aus Dibrombernsteinsäure, dem Additionsproduct von Brom an Fumarsäure durch Kochen mit Wasser. Ihr **Anhydrid**, Kp. 215°, wird durch Erhitzen von Isodibrombernsteinsäureanhydrid für sich und von Dibrombernsteinsäure mit Essigsäureanhydrid erhalten. Mit BrH liefert sie neben Dibrombernsteinsäure: Bromfumarsäure. Auch durch Erhitzen für sich oder Kochen mit Acetylchlorid liefern beide Säuren Brommaleïnsäureanhydrid. **Monojodfumarsäure**, F. 182—184° (B. **15**, 2697).

Dichlormaleïnsäure $C_4Cl_2H_2O_4$, ist das Product der Spaltung von *Hexachlor-p-diketo-R-hexen* $CO<\begin{matrix}CCl=CCl\\CCl_2-CCl_2\end{matrix}>CO$ und der *Perchloracetylacrylsäure* $CCl_3CO.CCl{=}CCl.CO_2H$ (S. 449) mit Natronlauge (A. **267**, 20; B. **25**, 2230). Sie geht durch Erhitzen in ihr **Anhydrid** $C_2Cl_2(CO)_2O$, F. 120°, über. Aus Bernsteinsäurechlorid und PCl_5 entstehen 2 Dichlormaleïnsäurechloride (B. **18**, R. 184; vgl. C. 1900 I, 404). Ihr **Imid** $C_2Cl_2(CO)_2NH$, F. 179°, entsteht aus Succinimid durch Erhitzen im Chlorstrom. Mit PCl_5 (1 Mol.) liefert es das **Dichlormaleïnimidchlorid** $\begin{matrix}CCl\_CCl_2\\\vdots\\CCl\_CO\end{matrix}>NH$, F. 148°, welches auch aus Succinimid mit PCl_5 entsteht und mit Anilin in das **Dichlormaleïnimidanil** $\begin{matrix}CCl.C(NC_6H_5)\\\vdots\\CCl.CO\end{matrix}>NH$, F. 152°, übergeht. Durch PCl_5 (2 Mol.) wird das Dichlormaleïnimid in **Pentachlorpyrrol** C_4Cl_5N, Kp.$_{10}$ 90,5°, umgewandelt. **Dichlormaleïnanil**, F. 203°, entsteht aus Dichlormaleïnanilchlorid beim Kochen mit Eisessig oder Wasser. **Dichlormaleïnanilchlorid**, F. 124°, Kp.$_{11}$ 179°, entsteht neben **Tetrachlor-ν-phenylpyrrol** $\begin{matrix}CCl=CCl\\\vdots\\CCl=CCl\end{matrix}>NC_6H_5$, F. 93°, durch Behandlung von Succinanil mit PCl_5. Das Dichlormaleïnanilchlorid geht durch Reduction in *δ-Anilidobuttersäurelactam* über (vgl. Succinimid S. 524). Mit Alkoholen

liefert es Dialkylester: Dichlormaleïnanildimethylester, F. 110°; mit Anilin: Dichlormaleïndianil, F. 187° (A. **295**, 27):



Dibrommaleïnsäure $C_2Br_2(CO_2H)_2$ entsteht beim Bromiren von Bernsteinsäure (C. 1900 I, 404) und durch Oxydation der sog. Mucobromsäure mittelst Bromwasser, Silberoxyd oder Salpetersäure. Sie ist sehr leicht löslich, schmilzt bei 120—125° und geht leicht in ihr **Anhydrid**, F. 115°, über (B. **18**, 736). **Chlorbrommaleïnsäure** s. B. **29**, R. 186.

Dibromfumarsäure, F. 219—222°, und **Dijodfumarsäure** zersetzt sich bei 192°, sind die Additionsproducte von Brom und Jod an Acetylendicarbonsäure (B. **12**, 2213; **24**, 4118). Vgl. auch *Dioxymaleïnsäure*.

Säuren $C_5H_6O_4 = C_3H_4(CO_2H)_2$. Es sind 8 Dicarbonsäuren dieser Formel bekannt. Vier ungesättigte, mit der S. 535 bereits beschriebenen Aethylidenmalonsäure isomere Dicarbonsäuren: 1. Itaconsäure, 2. Citraconsäure, 3. Mesaconsäure, 4. Glutaconsäure und drei Trimethylendicarbonsäuren (Bd. II).

Mesaconsäure und Citraconsäure stehen in ähnlichem Verhältniss zu einander wie Fumarsäure und Maleïnsäure und zeigen ähnliche Uebergänge ineinander, die jedoch schwieriger erfolgen, als bei den letzteren Säuren (B. **29**, R. 412). Die Einführung der Methylgruppe erhöht die Neigung der Citraconsäure zur Spaltung in Anhydrid und Wasser beträchtlich, die schon beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck auf 100° stattfindet (vgl. Chloralhydrat). Auch die Mesaconsäure geht mit Acetylchlorid (B. **14**, 1636) leichter in Citraconsäureanhydrid über wie die Fumarsäure in Maleïnsäureanhydrid. Ebenso verbindet sich Maleïnsäureanhydrid weit leichter und daher rascher mit Wasser als Citraconsäureanhydrid.

Itaconsäure, *Methylenbernsteinsäure* $\begin{matrix} CH_2{=}C{-}{-}CO_2H \\ CH_2{-}CO_2H \end{matrix}$, F. 161°, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Vereinigung mit Wasser, oder durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid mit 3—4 Th. Wasser auf 150°, wobei das Citraconsäureanhydrid sich zunächst in Itaconsäureanhydrid umlagert, das sich sofort mit Wasser zur Itaconsäure verbindet. Sie ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Sie geht mit Wasserstoff in Brenzweinsäure, durch MnO_4K in Oxyparaconsäure (s. d.) über (A. **305**, 41), spaltet sich bei der Electrolyse in sym. Allylen oder Allen $CH_2{=}C{=}CH_2$ (S. 109), und liefert beim Kochen mit Anilin:

Pseudoitaconanilsäure, das Lactam der γ-Anilidobrenzweinsäure (S. 582) (A. **254**, 129). Ueber Addition von HBr und Br_2 s. S. 526, 527.

Die Itaconsäureester polymerisiren sich leicht zu glasartigen Modificationen von starkem Lichtbrechungsvermögen (B. **14**, 2787, A. **248**, 203). Ueber die Itaconestersäuren s. B. **30**, 2649.

Itaconsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_2{=}C{-}{-}CO \\ \dot{C}H_2{-}CO \end{matrix}\!\!>\!O$, F. 68°, Kp $_{30}$ 140°, ist wahrscheinlich das erste Zersetzungsproduct der bei dem Erhitzen der Citronensäure entstehenden Aconitsäure. Von dem Namen der Aconitsäure ist der Name Itaconsäure durch Silbenvertauschung abgeleitet. Das Itaconsäureanhydrid wurde aus dem Hydrat (B. **13**, 1539) und aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid (B. **13**, 1844) erhalten, sowie unter den Destillationsproducten der Citronensäure nachgewiesen (B. **13**, 1542). Es krystallisirt aus Chloroform, geht durch Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid über und verbindet sich mit Wasser weit leichter als letzteres.

Itaconanilsäure, F. 151,5° (A. **254**, 140).

Citraconsäure, *Methylmaleïnsäure*, F. 91°, leicht löslich in Wasser, entsteht aus ihrem Anhydrid durch Aufnahme von Wasser. Mit Wasserdampf ist die Citraconsäure flüchtig, was darauf beruht, dass sie sich schon unter 100° in ihr mit Wasserdampf flüchtiges Anhydrid und Wasser spaltet. Gegen MnO_4K verhält sich die Citraconsäure wie die Mesaconsäure (s. u.). **Citraconsäureanhydrid** $\begin{matrix} CH_3CCO \\ \ddot{H}CCO \end{matrix}\!\!>\!O$, F. 7°, Kp. 213°, tritt unter den Destillationsproducten der *Citronensäure* auf, wahrscheinlich durch Umlagerung von zunächst gebildetem Itaconsäureanhydrid. Es entsteht aus der Citraconsäure und der Mesaconsäure beim Erhitzen für sich und bei der Behandlung mit Acetylchlorid. Durch Kochen unter Rückflusskühlung verwandelt es sich theilweise in *Xeronsäure*- oder Diaethylmaleïnsäureanhydrid (S. 547). **Bromcitraconsäureanhydrid**, F. 99° (B. **27**, 1855).

Durch Wasserstoff gehen Citra- und Mesaconsäure in *Brenzweinsäure* (S. 519) über. Ihre Halogenwasserstoff- und Halogenadditionsproducte sind als Halogensubstitutionsproducte der Brenzweinsäure früher abgehandelt (S. 527, 528). Durch Electrolyse entsteht aus beiden Säuren *Allylen* $CH_3C{=}CH$ (S. 108).

Citraconanilsäure, F. 153° (A. **254**, 135). **Citraconanil**, F. 98° (B. **23**, 2979; **24**, 314).

Mesaconsäure, *Methylfumarsäure*, *Oxytetrinsäure* $C_3H_4(CO_2H)_2$, F. 202°, ist schwer löslich in Wasser und nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Sie entsteht beim Erhitzen von Citra- und Itaconsäure mit wenig Wasser auf 200°, aus Aether-Chloroformlösung von Citraconsäure mit Spuren von Brom im Sonnenlicht, beim Erhitzen von Citraconsäure mit verdünnter Salpetersäure, conc. Halogenwasserstoffsäuren, oder mit conc. Natronlauge (A. **269**, 82; B. **29**, 412) (vgl. α- und β-Methyläpfelsäure S. 580, 581), und aus Dibrommethylacetessigsäure (S. 443); mit MnO_4K oxydirt gibt sie Brenztraubensäure und Oxalsäure (A. **305**, 47). **Baryumsalz** $C_5H_4O_4Ba + 4H_2O$.

Mesacon-α-aethylestersäure $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2H \\ \ddot{C}H.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, F. 42°, Kp. 150°, entsteht aus Mesaconsäure durch halbseitige Esterification.

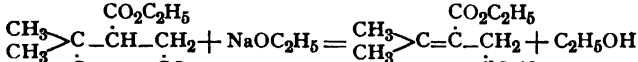
Mesacon-β-aethylestersäure $\begin{matrix} CH_3.C.CO_2C_2H_5 \\ \ddot{C}H.CO_2H \end{matrix}$, F. 67°, entsteht durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters, sowie aus Methylacetessigester nach

Einführung von zwei Bromatomen durch Kochen mit Wasser und Baryumcarbonat. Durch die letztere Bildungsweise ist die Constitution der Mesacon-β-aethylestersäure und somit auch die der Mesacon-α-aethylestersäure festgestellt. Folglich tritt bei der Esterificirung einer solchen unsymmetrischen Dicarbonsäure mit Alkohol und Salzsäure, in das mit einem tertiären Kohlenstoffatom verbundene Carboxyl ein Alkyl leichter, als in das an einem quaternären Kohlenstoffatom stehende Carboxyl (B. **30**, 2652).

Brommesaconsäure, F. 220° (B. **27**, 1851, 2130).

Homologe Ita-, Citra- und **Mesaconsäuren**, sowie die **Aticonsäuren** sind hauptsächlich durch die sorgfältigen Untersuchungen von R. Fittig und seinen Schülern bekannt geworden (A. **304**, 117; **305**, 1); sie sollen vor der mit der Ita-, Citra- und Mesaconsäure homologen Glutaconsäure abgehandelt werden.

Als Ausgangskörper für die Gewinnung dieser Säuren dienen die Alkylparaconsäuren (S. 582), die durch Condensation von Aldehyden und Bernsteinsäure oder Brenzweinsäure mittelst Essigsäureanhydrid erhalten wurden. Sie geben trocken destillirt neben ungesättigten einbasischen Säuren die Anhydride von zwei mit der angewandten Paraconsäure isomeren Säuren der Itaconsäure- und der Citraconsäurereihe. Erwärmt man die Alkylparaconsäureester mit Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung, so gehen sie in die Natriumsalze der entsprechenden Itaconestersäuren über, aus denen man durch Verseifen die Säuren selbst erhält (A. **255**, 56; **256**, 50). So gibt Terebinsäure oder γ-Dimethylparaconsäure mit Natriumaethylat Teraconsäure oder γ-Dimethylitaconsäure:



Terebinsäureester — teraconaethylestersaures Na.

Die Alkylitaconsäuren geben beim Erhitzen für sich Anhydride der Alkylcitraconsäuren. Die Alkylcitraconsäuren gehen beim Erhitzen mit Wasser auf 130—150° in Alkylitaconsäuren über. Es beruht dies darauf, dass sich die Alkylcitraconsäuren schon unterhalb des Kochpunktes des Wassers in Anhydrid und Wasser spalten und dass die Alkylcitraconsäureanhydride bei etwas höherer Temperatur sich allmählich in die Itaconsäureanhydride umlagern, die sich mit Wasser zu beständigen Itaconsäurehydraten verbinden.

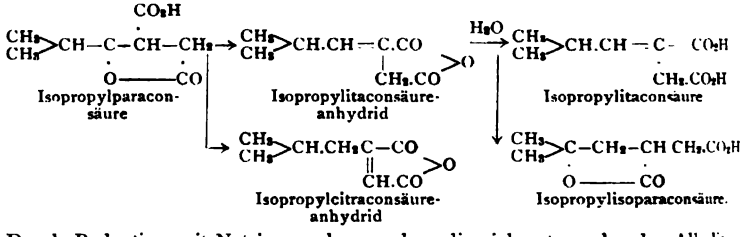
Die Alkylcitraconsäuren wandeln sich in Aether-Chloroformlösung durch etwas Brom unter Mitwirkung des Sonnenlichts leicht in die entsprechenden Alkylmesaconsäuren um.

Kocht man die Alkylitaconsäuren mit Natronlauge, so entstehen unter Verschiebung der doppelten Bindung sowohl Alkylmesaconsäuren als eine neue Reihe isomerer Säuren, denen Fittig den Namen der *Alkylaticonsäuren* beilegte. Die Alkylaticonsäuren gehen mit Natronlauge gekocht wieder grösstentheils in Alkylitaconsäuren über, so dass sich bei dieser Umlagerung ein Gleichgewichtsverhältniss herstellt, welches bei fortgesetztem Kochen nicht mehr verändert wird.

Ein Gemisch von Alkylitaconsäuren und Alkylaticonsäuren (oder Alkylidenbrenzweinsäuren) entsteht auch durch Condensation von Ketonen, wie Aceton und Alkylmethylketonen, mit Bernsteinsäureester durch Natriumaethylat (Stobbe, B. **20**, 94; A. **321**, 83). Nach den beiden kernsynthetischen Methoden sind auch aromatische Ita- und Aticonsäuren dargestellt worden (Bd. II).

Ebensowenig wie die Itaconsäure und die Mesaconsäure sind die Alkylitacon- und die Alkylmesaconsäuren mit Wasserdämpfen flüchtig, wohl aber die Alkylcitraconsäuren, die theils nur in Anhydridform auftreten, theils sich schon wie die Citraconsäure unter 100° in Anhydrid und Wasser spalten und sich in Form der Anhydride mit Wasserdampf verflüchtigen. Die alkylmesaconsauren Calcium- und Baryumsalze sind in Wasser sehr leicht löslich, während die entsprechenden alkylitaconsauren Salze sich schwer in Wasser lösen.

Durch Erhitzen mit Chlor- und Bromwasserstoff und durch geeignete Behandlung mit Schwefelsäure werden die Itaconsäuren in die Paraconsäuren, aus denen sie dargestellt waren, zurückverwandelt; nur die Isopropylitaconsäure gibt dabei eine der ursprünglichen Isopropylparaconsäure isomere *Isopropylisoparaconsäure:*



Durch Reduction mit Natriumamalgam gehen die sich entsprechenden Alkylita-, Alkylcitra- und Alkylmesaconsäure in dieselbe Alkylbernsteinsäure über, wobei die Alkylitaconsäuren beträchtlich schwieriger reducirt werden als die Alkylmesaconsäuren und die am leichtesten reducirbaren Alkylcitraconsäuren.

Homologe Itaconsäuren: *γ*-**Methylitaconsäure,** *Aethylidenbernsteinsäure* $\frac{CH_3.CH=C.CO_2H}{CH_2CO_2H}$, F. 165°. *γ*-**Aethylitaconsäure,** F. 162°. *γ*-n-**Propylitaconsäure,** F. 159°. *γ*-**Isopropylitaconsäure,** F. 189°. *γ*-**Isobutylitaconsäure,** F. 160°. *γ*-n-**Hexylitaconsäure,** F. 129°.

Teraconsäure, *γ-Dimethylitaconsäure* $\frac{(CH_3)_2C=C.CO_2H}{CH_2CO_2H}$, F. 162°, entsteht aus Terebinsäure (S. 545 und Bd. II) und durch Condensation von Bernsteinsäureester und Aceton mit Natriumaethylat (B. **26**, 2312). Mit Brlf oder Schwefelsäure behandelt geht sie wieder in Terebinsäure über, mit Wasser auf 190° erhitzt, zerfällt sie in CO_2 und Isocaprolacton (C. 1899 I, 780). **Anhydrid,** Kp. 275°. *γ*-**Methylaethylitaconsäure,** F. 181° u. Z.

β-**Methylitaconsäure** $\frac{CH_2=C.CO_2H}{CH_3-CH.CO_2H}$, F. 150°, aus Pyrocinchonsäure s. u. *ββ*-**Dimethylitaconsäure** $\frac{CH_2=CCOOH}{(CH_3)_2CCOOH}$, F. 141°, aus *α*-Bromtrimethylbernsteinsäure mit Diaethylamin (C. 1902 I, 180).

Alle Alkylitaconsäuren schmelzen in Folge Anhydridbildung unscharf.

Homologe Citraconsäuren (*Alkylmaleïnsäuren*): *γ*-**Methylcitraconsäure,** *Aethylmaleïnsäure* $\frac{CH_3.CH_2.C.CO_2H}{CH.CO_2H}$, F. 100°. **Anhydrid,** Kp. 229°. *γ*-**Aethylcitraconsäure,** n-*Propylmaleïnsäure*, F. 94°. **Anhydrid,** Kp. 224°. *γ*-**Propylcitraconsäure,** F. 80°. *γ*-**Isopropylcitraconsäure,** F. 78°. *γ*-**Isobutylcitraconsäure,** F. 75°. *γ*-**Hexylcitraconsäure,** F. 86°.

γ-**Dimethylcitraconsäureanhydrid** $\begin{matrix}(CH_3)_2CH.C.CO\\ CH.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 5°, Kp.$_{61}$ 138° (C. 1899 I, 669, 780).

Die *γ*-Alkylcitraconsäuren oder Monalkylmaleïnsäuren schmelzen unscharf in Folge Anhydridbildung. Von den *β*-Alkylcitraconsäuren oder Dialkylmaleïnsäuren sind die Hydrate nicht existenzfähig. Bei der Zersetzung der Salze durch stärkere Säuren findet Anhydridbildung statt.

Pyrocinchonsäureanhydrid, *Dimethylmaleïnsäureanhydrid, β-Methylcitraconsäureanhydrid* $\begin{matrix}CH_3.CCO\\ CH_3.CCO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 96°, Kp. 223°, entsteht aus Cinchonsäure (s. d.) beim Erhitzen

$$\begin{matrix}CO_2H\\ CH_2.CH.CH.CO_2H\\ CO\_O\_CH_2\end{matrix} \xrightarrow[-CO_2,-H_2O]{} \begin{matrix}CO.O.CO\\ CH_3C{=}C\\ CH_3\end{matrix}$$

Cinchonsäure — Pyrocinchonsäureanhydrid,

neben Terebinsäure bei der Oxydation des Terpentinöls mit Salpetersäure, aus *α*-Dichlor- und *α*-Dibrompropionsäure mit Ag (B. **18**, 826, 835), durch Condensation von Brenztraubensäure und bernsteinsaurem Natrium mittelst Essigsäureanhydrid (A. **304**, 158), durch Destillation der *α,β*-Dimethyläpfelsäure (S. 581) unter vermindertem Druck. Dimethylester, Kp. 219°, Diaethylester, Kp. 237°, aus dem Silbersalz der Pyrocinchonsäure mit den Jodalkylen (B. **38**, 1410). Die Lösung von Pyrocinchonsäureanhydrid reagirt stark sauer und zerlegt Alkalisalze unter Bildung von pyrocinchonsauren Salzen, über deren Constitution schon früher (S. 541) gesprochen wurde. Eisenchlorid färbt die Pyrocinchonsäureanhydridlösung dunkelroth. Durch Reduction geht es in zwei Dimethylbernsteinsäuren (S. 520) über und verbindet sich mit Chlor zu Dimethyldichlorbernsteinsäureanhydrid (B. **26**, R. 190). Durch Kochen mit 20 pctiger Natronlauge geht Pyrocinchonsäure in Dimethylfumarsäure und *β*-Methylitaconsäure über (A. **304**, 156). Die Pyrocinchonsäureester liefern beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak: Amido-dimethylsuccinimid (S. 581) und Pyrocinchonimid, F. 119° (B. **38**, 1408), welches letztere beim Verseifen z. Th. in *β*-Methylitaconsäure übergeht.

Methylaethylmaleïnsäureanhydrid, Kp. 236°, entsteht durch Condensation von Brenzweinsäure und Brenztraubensäure mittelst Essigsäureanhydrid (A. **267**, 214).

Xeronsäureanhydrid, *Diaethylmaleïnsäureanhydrid,* Kp. 242°, wird durch Erhitzen von Citraconsäureanhydrid unter Rückflusskühlung erhalten.

Homologe Mesaconsäuren (*Alkylfumarsäuren*): Ueber die Bildung der Alkylmesaconsäuren aus den entsprechenden Alkylitaconsäuren und Alkylcitraconsäuren vgl. oben S. 545.

Als Alkylfumarsäuren wurden die Einwirkungsproducte von alkoholischem Kali auf die *γ*-Dibromderivate der Monalkylacetessigester erkannt (C. 1899 I, 780): Die Oxytetrinsäure als Mesaconsäure, die Oxypentinsäure als Aethylfumarsäure u. s. w. (S. 443).

Die Reaction erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, dass zunächst Keto- bezw. Oxyaldehydosäuren entstehen, die sich dann in ungesättigte Carbonsäuren umlagern (B. **32**, 1005):

$$X_2CH.CO.CHR'.CO_2R \longrightarrow OCH.CO.CHR'.CO_2R$$

$$O.CH.C(OH){=}CR'.CO_2R \longrightarrow CO_2H.CH{:}CR'.CO_2R.$$

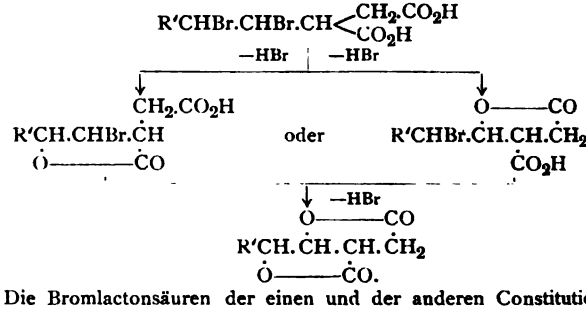
Ferner wurden Monalkylfumarsäuren aus Monalkylaethantricarbonsäuren nach Einführung von Halogen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und CO_2 gewonnen (B. **24**, 2008).

Aethylfumarsäure, *γ-Methylmesaconsäure*, F. 194°. **n-Propylfumarsäure**, *γ-Aethylmesaconsäure*, F. 174°. **Isopropylfumarsäure**, *γ-Dimethylmesaconsäure*, F. 184°. **n-Butylfumarsäure**, *γ-Propylmesaconsäure*, F. 170°. **γ-Isopropylmesaconsäure**, F. 185°. **γ-Isobutylmesaconsäure**, F. 205°. **γ-Hexylmesaconsäure**, F. 153°.

Dimethylfumarsäure, *α-Methylmesaconsäure*, F. 239°.

Aticonsäuren. Ueber die Bildung dieser Säuren aus den Alkylitaconsäuren und durch Synthese s. S. 545. **Dimethylaticonsäure**, *1-Methylvinylbernsteinsäure*, *γ-Methylmethylenbrenzweinsäure* $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, F. 146°, entsteht beim Kochen von Teraconsäure mit Natronlauge. **Isobutylaticonsäure**, *2-Isopropylvinyl-bernsteinsäure* $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.CH{=}CH.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, F. 93°. **Hexylaticonsäure**, *2-Amylvinyl-bernsteinsre* $CH_3[CH_2]_4CH{=}CH.CH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, F. 78° (A. **304**, 117; **305**, 1). **Methylaethylaticonsäure**, *γ-Aethyliden-γ-methylbrenzweinsäure*, *1,2-Dimethylvinylbernsteinsre* $(CH_3)CH{:}C(CH_3)CH\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\COOH\end{matrix}$, F. 142°, ist das Hauptproduct der Einwirkung von Methylaethylketon und Natriumaethylat auf Bernsteinsäureester; sie liefert durch Oxydation Essigsäure und Laevulinsäure (A. **321**, 106).

In indifferenten Lösungsmitteln addiren die Alkylaticonsäuren leicht Brom, die Dibromide gehen unter BrH-Abspaltung in Bromlactonsäuren über, die durch Wasserstoff Isoparaconsäuren, durch Kochen mit Wasser oder beim Stehen in alkoholischer Lösung neutrale Dilactone geben:



Die Bromlactonsäuren der einen und der anderen Constitution können nur aus γδ-ungesättigten Säuren entstehen und die Bildung der Dilactone erfordert ebenfalls, dass jedes der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome zu einem der beiden Carboxyle in γ-Stellung steht (A. **304**, 135). Durch diese Thatsachen sind die Alkylaticonsäuren als γδ-ungesättigte Säuren erkannt worden. Daraus folgt, dass eine der Itaconsäure selbst structurisomere Aticonsäure theoretisch nicht denkbar ist, da dieser Säure das δ-C Atom fehlt. Man kann die Aticonsäuren auf die Bernsteinsäuren zurückführen und sie als Vinylbernsteinsäuren auffassen, oder man kann sie sich von der Brenzweinsäure abgeleitet denken, Anschauungen, die in den verschiedenen Namen für die Dimethylaticonsäuren zu Tage treten.

Die durch die Bromlactonsäuren aus den Aticonsäuren erhaltenen Dilactone gehen bei längerem Kochen mit Wasser in isomere ungesättigte Lactonsäuren über, die als *Isaconsäuren* bezeichnet werden; sie geben mit Natriumamalgam ebenso Isoparaconsäuren, wie die schon länger bekannten Aconsäuren: Paraconsäuren.

Glutaconsäure $CO_2H.CH{:}CH.CH_2CO_2H$, F. 132°, ist isomer mit Ita-, Citra-, Mesaconsäure und Aethylidenmalonsäure und entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester durch Verseifen mit Salzsäure (A. **222**, 249). Sie wird auch aus Cumalinsäureester (S. 586) mit Barythydrat (A. **264**, 301), sowie auch durch Kochen von β-Oxyglutarsäure (S. 584) mit Natronlauge (B. **33**, 1452) erhalten. Die CH_2-Gruppe der Glutaconsäure enthält durch Natrium austauschbare Wasserstoffatome (s. u.). Ihr Zinksalz scheidet sich aus kochender Lösung aus.

Aethylester, Kp. 237°, aus dem Ag-Salz, polymerisirt sich unter gewissen Bedingungen zu einem dimolecularen Product, das durch Verseifung eine Diglutaconsäure $[C_3H_4(COOH)_2]_2$, F. 207°, liefert; dieselbe Säure entsteht durch Verseifung des dimolecularen Isaconitsäureesters (s. d.), während der dimoleculare Dicarboxyglutaconsäureester (s. d.) eine bei 234° schmelzende Diglutaconsäure liefert (B. **34**, 675).

Anhydrid, F. 82°, aus Glutaconsäure und β-Oxyglutarsäure durch Erhitzen (Kekulé) und aus Glutaconsäure durch Acetylchlorid (F. 87°, B. **27**, 882). **Imid**, F. 183°, entsteht 1. aus Glutaconaminsäure, 2. aus Glutaconamid und 3. aus β-Oxyglutarsäureamid durch Erhitzen mit SO_4H_2 auf 130—140°. Es liefert mit Na und JCH_3 das Glutaconmethylimid, mit salpetriger Säure eine Nitroso-Verbindung, über Zinkstaub destillirt Pyridin und mit PCl_5 behandelt **Pentachlorpyridin** C_5Cl_5N (s. Const. des Pyridins Bd. II).

β-Chlorglutaconsäure, F. 129°, mit PCl_5 aus Acetondicarbonsäure (S. 593), vgl. *Glutinsäure* (S. 550). **Tetrachlorglutaconsäure**, F. 109—110° (B. **25**, 2697). Homologe Glutaconsäuren s. B. **23**, 3179; **27**, R. 193; aus Glutaconsäureester, Natriumaethylat und Jodmethyl: αα-**Dimethylglutaconsäure**, F. 129° (B. **32**, 670); ihre Bildung aus αα-Dimethylglutolactonsäure (S. 583), sowie aus Bromdimethylglutarsäureester mit KOH s. B. **33**, 1920; C. 1902 I, 810. **Cyanmethylvinylessigsäure**, *β-Methylglutaconnitrilsäure* $CN.CH{:}C(CH_3).CH_2COOH$ s. C. 1901 I, 822.

Hydromuconsäuren.

αβ Säure: $CO_2H.CH_2CH_2CH{=}CH.CO_2H$, F. 169°, stabile Form.
βγ-Säure: $CO_2H.CH_2CH{=}CH.CH_2CO_2H$, F. 195°, labile Form.

Die labile Säure entsteht durch Reduction von Dichlormuconsäure oder von Muconsäure (S. 550), und von Diacetylendicarbonsäure (S. 550). Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich und wird durch Chamäleon zu Malonsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge geht sie in die stabile Säure über, welche durch Chamäleon zu Bernsteinsäure oxydirt wird. Durch Natriumamalgam wird die labile Säure, nach Umwandlung in die stabile, zu Adipinsäure (S. 532) reducirt. Dichloride und Dimethylester s. C. 1901 II, 1119.

α-Methylenglutarsäure $\begin{matrix}CH_2{:}CCOOH\\ CH_2.CH_2COOH\end{matrix}$, F. 129—130°, und **α-Aethyliden-β-methylglutarsäure** $\begin{matrix}CH_3.CH{:}CCOOH\\ CH_3.CH.CH_2COOH\end{matrix}$, F. 129°; die Ester dieser beiden Säuren werden durch Polymerisation von Acryl- bezw. Crotonsäureestern (S. 323, 325) mittelst Natriumalkoholat erhalten (B. **33**, 3766; **34**, 427). Durch geeignete Reduction werden sie in α-Methylglutarsäure, bezw. α-Aethyl-β-methylglutarsäure übergeführt.

α-Aethylidenglutarsäure $CH_3.CH:C<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2CH_2.CO_2H\end{matrix}$, F. 152°, s. δ-Caprolactoncarbonsäure S. 584. Sie geht mit Natronlauge in **α-Vinylglutarsäure** $CH_2=CH.CH<\begin{matrix}CO_2H\\CH_2CH_2CO_2H\end{matrix}$, F. 97°, über (B. **31**, 2000).

Isovaleralglutarsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CH:C(CO_2H).CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 75°, entsteht neben Diisovaleralglutarsäure s. u.

Allylbernsteinsäure $CH_2:CH.CH_2CH(COOH).CH_2COOH$, F. 94°, aus Allylaethenyltricarbonsäureester (B. **16**, 333). **Allylmethyl-** und **Allylaethylbernsteinsäure** s. B. **25**, 488.

C. **Diolefindicarbonsäuren.** **Diallylmalonsäure** $(CH_2=CHCH_2)_2C(CO_2H)_2$, F. 133°, liefert mit HBr-Säure ein Dilacton $\begin{matrix}CH_2CH_2CH_2.C.CH_2CH_2CH_2\\O\text{———}CO\ \ CO\text{- -}O\end{matrix}$ Beim Erhitzen zerfällt sie in CO_2 und Diallylessigsäure (S. 333).

Muconsäure $CO_2H.CH=CH-CH=CH.CO_2H$, F. 292° u. Z., entsteht aus dem Dibromid der βγ-Hydromuconsäure mit alkoholischem Kali und synthetisch aus Glyoxal und 2 Mol. Malonsäure mittelst Pyridin. Ihr Dimethylester schmilzt bei 158° (B. **35**, 1147). **Dichlormuconsäure** $C_6H_4Cl_2O_4$ entsteht durch Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure (B. **24**, R. 629) und gibt mit Natriumamalgam βγ-Hydromuconsäure (B. **23**, R. 232). Dichlormuconsäuredichlorid und -dimethylester s. C. 1901 II, 1119.

Diisovaleralglutarsäure $CH_2[C(CO_2H):CHCH_2CH(CH_3)_2]_2$, F. 220°, aus Glutarsäure und Isovaleraldehyd mit Essigsäureanhydrid, Natriumaethylat oder Natrium (A. **282**, 357).

D. **Acetylen-** und **Polyacetylendicarbonsäuren.**

Acetylendicarbonsäure $CO_2H.C\equiv C.CO_2H + 2H_2O$, entsteht durch Einwirkung von wässeriger und alkoholischer Kalilauge auf Dibrom- und Isodibrombernsteinsäure (A. **272**, 127). Sie verwittert an der Luft, und die wasserfreie Säure krystallisirt aus Aether in Tafeln, die bei 175° unter Zersetzung schmelzen.

Sie verbindet sich mit Halogenwasserstoffsäuren zu Halogenfumarsäuren, mit Brom und Jod liefert die Säure Dihalogenfumarsäuren (S. 543), ihr Ester mit Brom Dibrommaleïn- und Dibromfumarsäureester (B. **25**, R. 855), mit H_2O: Oxalessigester (B. **22**, 2929). Mit Phenylhydrazin und Hydrazin verbindet sich der Acetylendicarbonsäureester zu denselben Pyrazolonabkömmlingen wie der Oxalessigester (B. **26**, 1719). Mit Diazobenzolimid vereinigt sich Acetylendicarbonsäureester zu Phenyltriazoldicarbonsäureester (B. **26**, R. 585). Oxalessigester und Acetylendicarbonsäureester condensiren sich mit alkohol. Kali zu Aconitsäureester (B. **24**, 127). S. auch Acetoxymaleïnsäureanhydrid S. 585.

Das **primäre Kaliumsalz** C_4O_4KH ist in Wasser schwer löslich und wird beim Erwärmen in CO_2 und propiolsaures Kalium (S. 331) zerlegt, das **Silbersalz** zersetzt sich leicht in CO_2 und Acetylensilber (A. **272**, 139). **Diaethylester**, $Kp._{15}$ 145—148°, aus Dibrombernsteinsäureester mit Natriumaethylat (B. **26**, R. 706). S. a. Thiophentetracarbonsäureester Bd. II.

Glutinsäure $CO_2H.C\equiv C.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 145° unter CO_2-Entwicklung und entsteht aus Chlorglutaconsäure (S. 549) mit alkoholischem Kali (B. **20**, 147).

Diacetylendicarbonsäure $CO_2H.C\equiv C-C\equiv C.CO_2H + H_2O$ färbt sich am Licht sogleich dunkelroth und explodirt gegen 177°. Sie entsteht aus der Kupferverbindung der Propargylsäure (S. 331) mittelst Ferricyankalium (B. **18**, 678, 2269). Durch Natriumamalgam wird sie zu Hydromuconsäure

(S. 549) reducirt, daneben entstehen **Adipinsäure** und Propionsäure. Aethylester, $Kp._{200}$ 184°, liefert mit Zink und Salzsäure: Propargylsäureester (S. 331).

Tetraacetylendicarbonsäure $CO_2H.C{=}C.C{\equiv}C.C{=}C.C{\equiv}C.CO_2H$. Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Diacetylendicarbonsäure mit Wasser entweicht CO_2 und es entsteht das Natriumsalz der **Diacetylenmonocarbonsäure** $CH{\equiv}C.C{\equiv}CO_2Na$, die nicht in freiem Zustande erhalten werden konnte. Behandelt man die Kupferverbindung dieser Säure mit Ferricyankalium (ähnlich wie bei der Gewinnung der Diacetylendicarbonsäure, s. o.), so entsteht die Tetraacetylendicarbonsäure, welche aus Aether in schönen Nadeln krystallisirt, am Licht sehr rasch schwarz wird und beim Erhitzen sehr heftig explodirt. Ueber einen Versuch zur Erklärung der Explosivität dieser Verbindungen s. B. **18**, 2277.

V. Dreiwerthige Alkohole: Glycerine und ihre Oxydationsproducte.

An die zweiwerthigen Alkohole oder Glycole und ihre Oxydationsproducte schliessen sich die dreiwerthigen Alkohole oder Glycerine und diejenigen Verbindungen an, die man als Oxydationsproducte dreiwerthiger Alkohole auffassen kann.

Die Glycerine leiten sich von den Kohlenwasserstoffen ab durch Ersatz von drei an verschiedenen Kohlenstoffatomen stehenden Wasserstoffatomen durch drei Hydroxylgruppen. Mit der Zahl der Hydroxylgruppen wächst rasch im Vergleich zu den Glycolen (S. 334) die Zahl der theoretisch möglichen Klassen von Glycerinen, wie die dreisäurigen Alkohole nach ihrem wichtigsten Vertreter genannt werden, und damit die Anzahl der möglichen Klassen von Oxydationsproducten, die bei den dreiwerthigen Alkoholen bereits die Zahl 19 erreicht. Allein dieses Gebiet der organischen Chemie ist noch ungleichmässiger entwickelt als das Gebiet der zweiwerthigen Verbindungen, und in noch geringerem Maasse als die Glycole dienen die Glycerine als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der hierher gehörigen Körperklassen, von denen die folgenden hervorgehoben werden mögen: Dioxymonocarbonsäuren, Monoxydicarbonsäuren, Diketonmonocarbonsäuren, Monoketondicarbonsäuren, Tricarbonsäuren.

Oxydialdehyde, Oxydiketone, Trialdehyde, Aldehyddiketone und Triketone sind nur schwach oder noch gar nicht vertreten, ebenso Oxyaldehydketone, Oxyaldehydsäuren, Oxyketonsäuren, Aldehydcarbonsäuren und Aldehydketoncarbonsäuren.

1. Dreiwerthige Alkohole.

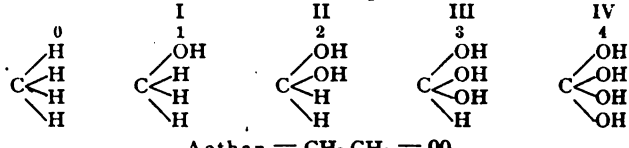
An der Spitze der dreisäurigen Alkohole steht nicht ein triprimärer Alkohol, sondern im Glycerin ein diprimär-secundärer Alkohol. Dem denkbar einfachsten triprimären Alkohol würde

die Formel $CH(CH_2OH)_3$ zukommen, er würde auf das Trimethylmèthan $CH(CH_3)_3$ zurückzuführen sein, während sich das Glycerin vom Propan ableitet und, in Bezug auf den Bau des Kohlenstoffkerns, der einfachste dreisäurige Alkohol ist.

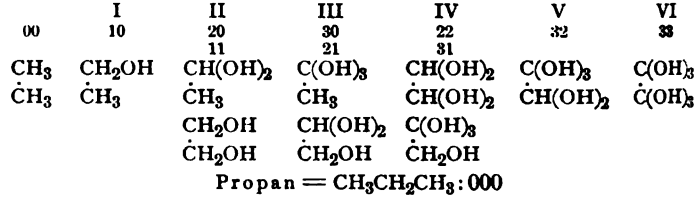
Wenn es auch unnöthig erscheint, die möglichen Arten der dreisäurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte in derselben Weise zu entwickeln, wie es bei den Glycolen (S. 334) durchgeführt wurde, so sollen doch die Formeln der vom Glycerin selbst theoretisch möglichen Oxydationsproducte abgeleitet werden. Zurückgreifend erweitern wir diese Betrachtung zu einer vergleichenden Uebersicht über die von dem Methan, Aethan und Propan ableitbaren Sauerstoffverbindungen.

In übersichtlichster Form kann man sich die Formeln der von einem Kohlenwasserstoff sich ableitenden Sauerstoffverbindungen in der Art entwickeln, dass man sich die Wasserstoffatome schrittweise durch Hydroxyle ersetzt denkt und die Zahl der an einem Kohlenstoffatom durch Hydroxyle ersetzten Wasserstoffatome angibt.[1]) Man kommt so bei Verbindungen, die mehr als ein Hydroxyl an demselben Kohlenstoffatom enthalten, zu Zahlenausdrücken für die Formeln der meist nur in Form von Aethern beständigen Orthoverbindungen. Ist an einem mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatom eines Kohlenwasserstoffes kein Wasserstoffatom durch Hydroxyl ersetzt, so wird das durch eine Null zum Ausdruck gebracht:

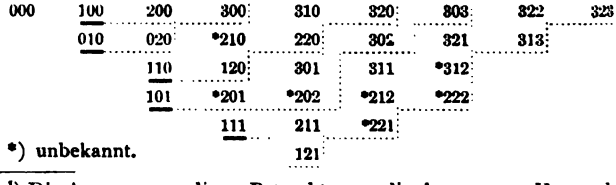
Methan $= CH_4 = 0$



Aethan $= CH_3.CH_3 = 00$



Propan $= CH_3CH_2CH_3 : 000$



*) unbekannt.

[1]) Die Anregung zu dieser Betrachtung, »die den grossen Vorzug hat, auch bei kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffen die Ableitung der möglichen Hydroxylabkömmlinge zu erleichtern und den Grad der Oxydation, d. h. die Anzahl der eintretenden Sauerstoffvalenzen übersichtlich zur Anschauung zu bringen« verdankt der Verfasser der Güte des Herrn Geheimrath A. v. Baeyer in München.

Diesen Zahlengruppen entsprechen folgende Formeln:

	000 $CH_3.CH_2.CH_3$	Propan
I:	100 $CH_2OH.CH_2.CH_3$	n-Propylalkohol
	010 $CH_3.CHOH.CH_3$	Isopropylalkohol
II:	200 $CH(OH)_2.CH_2.CH_3$	Propylaldehyd
	020 $CH_3.C(OH)_2.CH_3$	Aceton
	110 $CH_2OH\ CH(OH).CH_3$	Propylenglycol
	101 $CH_2OH.CH_2.CH_2OH$	Trimethylenglycol
III:	300 $C(OH)_3.CH_2.CH_3$	Propionsäure
	*210 $CH(OH)_2.CH(OH).CH_3$	unbekannt
	*201 $CH(OH)_2.CH_2.CH_2OH$	unbekannt (s. β-Oxypropionacetal)
	120 $CH_2OH.C(OH)_2.CH_3$	Oxyaceton, Ketol
	111 $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$	Glycerin
IV:	310 $C(OH)_3.CHOH.CH_3$	Milchsäure
	301 $C(OH)_3.CH_2.CH_2OH$	Hydracrylsäure
	220 $CH(OH)_2.C(OH)_2.CH_3$	Brenztraubensäurealdehyd
	*202 $CH(OH)_2.CH_2.CH(OH)_2$	unbekannt
	211 $CH(OH)_2.CHOH.CH_2OH$	Glycerose
	121 $CH_2OH.C(OH)_2.CH_2OH$	Dioxyaceton
V:	320 $C(OH)_3.C(OH)_2.CH_3$	Brenztraubensäure
	302 $C(OH)_3.CH_2.CH(OH)_2$	Formylessigsäure
	311 $C(OH)_3.CHOH.CH_2OH$	Glycerinsäure
	*221 $CH(OH)_2.C(OH)_2.CH_2OH$	unbekannt
	*212 $CH(OH)_2.CH(OH).CH(OH)_2$	unbekannt
VI:	303 $C(OH)_3.CH_2.C(OH)_3$	Malonsäure
	321 $C(OH)_3.C(OH)_2.CH_2OH$	Oxybrenztraubensäure
	*312 $C(OH)_3.CHOH.CH(OH)_2$	unbekannt
	*222 $CH(OH)_2.C(OH)_2.CH(OH)_2$	unbekannt
VII:	322 $C(OH)_3.C(OH)_2.CH(OH)_2$	Mesoxalsäuresemialdehyd
	313 $C(OH)_3.CH(OH).C(OH)_3$	Tartronsäure
VIII:	323 $C(OH)_3.C(OH)_2.C(OH)_3$	Mesoxalsäure.

Von den 29 denkbaren Hydroxylsubstitutionsproducten des Propans sind fünf: Alkohole: n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Propylenglycol, Trimethylenglycol, Glycerin, deren Zahlenausdrücke in dem obigen Schema unterstrichen sind. Die anderen 24 können als Oxydationsproducte dieser fünf Alkohole aufgefasst werden. Mittelst unterbrochener Linien sind in dem Zahlenschema die jedem Alkohol zugehörigen Oxydationsproducte voneinander geschieden. Von dem n-Propylalkohol leiten sich zwei, von dem Isopropylalkohol ein, von dem Propylenglycol und dem Trimethylenglycol je fünf Oxydationsproducte ab. Elf sind als Oxydationsproducte des Glycerins aufzufassen, sie werden noch einmal für sich zusammengestellt und zwar mit den ihnen gewöhnlich zuertheilten Formeln, also den Orthoformeln weniger Wasser:

CH_2OH	CHO	CO_2H	CH_2OH	CHO	CO_2H
CHOH	CHOH	CHOH	CO	CO	CO
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
(111)	(211)	(311)	(121)	(221)	(321)
Glycerin	Glycerin-aldehyd	Glycerin-säure	Dioxyaceton	unb.	Oxybrenz-traubensäure.

CHO	CO_2H	CO_2H	CHO	CO_2H	CO_2H
$CHOH$	$CHOH$	$CHOH$	CO	CO	$C(OH)_2$
CHO	CHO	CO_2H	CHO	CHO	CO_2H
(212)	(312)	(313)	(222)	(322)	(323)
unb.	unb.	Tartronsäure	unb.	Mesoxalsäuresemi-aldehyd	Mesoxalsäure.

Von diesen elf Oxydationsproducten des Glycerins sind nur die Glycerinsäure, die Tartronsäure und die Mesoxalsäure genau bekannt. Wenig untersucht sind der Glycerinaldehyd und das Dioxyaceton, die Oxybrenztraubensäure und der Mesoxalsäuresemialdehyd.

In dem Glycerin können drei Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzt werden, unter Bildung von Aethern und Estern:

$C_3H_5\{OH, OH, O.C_2H_3O$ — Acetin

$C_3H_5\{OH, O.C_2H_3O, O.C_2H_3O$ — Diacetin

$C_3H_5\{O.C_2H_3O, O.C_2H_3O, O.C_2H_3O$ — Triacetin.

Die Ester der Halogenwasserstoffsäuren nennt man Halogenhydrine, z. B.:

$C_3H_5(OH)_2Cl$ Monochlorhydrin, $C_3H_5(OH)Cl_2$ Dichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$ Trichlorhydrin.

Allgemeine Bildungsweisen. Man erhält die dreiwerthigen Alkohole 1. aus den Bromiden der ungesättigten Alkohole durch Erhitzen mit Wasser oder 2. aus den ungesättigten Alkoholen durch Oxydation mit MnO_4K (B. 28, R. 927).

Glycerin, *Oelsüss [Propantriol]* $CH_2OH.CHOH.CH_2OH$. Das Glycerin bildet sich 1. in geringer Menge bei der alkoholischen Gährung von Zucker und ist daher im Wein enthalten (S. 136). Die Fette und fetten Oele sind Glycerinester der Fettsäuren, aus denen 2. beim Verseifen Glycerin in Freiheit gesetzt wird. 3. Aus synthetischem Allyltrichlorid wurde Glycerin durch Erhitzen mit Wasser erhalten. 4. Aus Allylalkohol entsteht durch Oxydation mit MnO_4K Glycerin. 5. Aus Dioxyaceton durch Reduction.

Geschichte: Das Oelsüss wurde 1779 von Scheele entdeckt bei der Verseifung von Olivenöl mit Bleiglätte, also bei der Darstellung von Bleipflaster. Chevreul, der in den Fetten und fetten Oelen esterartige Verbindungen des Oelsüss erkannte, führte den Namen Glycerin ein und wies 1813 auf Beziehungen zwischen dem Glycerin und dem Alkohol hin. Pelouze stellte 1836 die Zusammensetzung des Glycerins fest. Berthelot und Lucca (1853) und später Würtz (1855) klärten seine Constitution auf und lehrten es als einfachsten dreisäurigen Alkohol auffassen, dessen Synthese Friedel und Silva 1872 von der Essigsäure (S. 281) ausgehend gelang:

CO_2H | CH_3 —(1)→ CO | CH_3 —(2)→ $CHOH$ | CH_3 —(3)→ CH ‖ CH_2 —(4)→ $CHCl$ | CH_2Cl —(5)→ $CHCl$ | CH_2Cl —(6)→ $CHOH$ | CH_2OH

(1) Aus Calciumacetat entsteht Aceton. (2) Aus Aceton entsteht durch Reduction Isopropylalkohol. (3) Entzieht man dem Isopropylalkohol mit $ZnCl_2$ Wasser, so entsteht Propylen. (4) Propylen addirt Chlor und liefert Propylenchlorid. (5) Propylenchlorid und Chlorjod liefern Propenyltrichlorid oder Allyltrichlorid, das Trichlorhydrin des Glycerins. (6) Trichlorhydrin mit viel Wasser auf 160° erhitzt, geht in Glycerin über (B. **6**, 969). Man kann auch das Propylenchlorid durch Vermittlung von Fe mit Brom in Tribromhydrin umwandeln, aus diesem mit Silberacetat das Triacetin bereiten, das mit Basen verseift Glycerin ergibt (B. **24**, 4246).

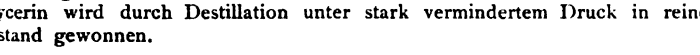
Einen zweiten Weg zum Aufbau des Glycerins fand 1897 O. Piloty ausgehend von L. Henry's Nitrotertiärbutylglycerin, dem Condensationsproduct von Formaldehyd mit Nitromethan. (1) Das Nitrotertiärbutylglycerin wird durch Reduction in das Hydroxylaminotertiärbutylglycerin umgewandelt. (2) HgO oxydirt diese Verbindung zu Dioxyacetonoxim nach der Gleichung:

$$(CH_2OH)_3C.NH.OH + 2O = (CH_2OH)_2C{:}NOH + HCO_2H + H_2O,$$

(3) mit Brom in wässeriger Lösung behandelt, geht das Dioxyacetonoxim in Dioxyaceton über:

$$(CH_2OH)_2C{:}NOH + Br_2 + H_2O = (CH_2OH)_2C{:}O + N_2O + 4HBr.$$

(4) Das Dioxyaceton gibt mit Natriumamalgam reducirt Glycerin (B. **30**, 3161).



Darstellung. Man gewinnt das Glycerin im Grossen durch Verseifung von Fetten und fetten Oelen, die man zum Zweck der Seifenfabrikation, sowie der Fabrikation von Stearinkerzen in grossem Maassstabe ausführt. Nimmt man die Verseifung mit überhitztem Wasserdampf vor, so erhält man freies Glycerin gelöst in Wasser, neben freier, in Wasser unlöslicher Fettsäure. Das Glycerin wird durch Destillation unter stark vermindertem Druck in reinem Zustand gewonnen.

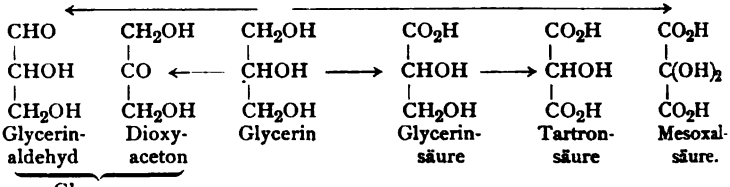
Eigenschaften. Das wasserfreie Glycerin bildet einen dicken farblosen Syrup, D_{15} 1,265. Unter 0° erstarrt es allmählich zu durchsichtigen Krystallen, die bei +17° schmelzen. Es kocht unter gewöhnlichem Luftdruck fast unzersetzt bei 290° (corr.); unter 12 mm bei 170°. Auch mit überhitztem Wasserdampf ist es flüchtig. Es besitzt einen rein süssen Geschmack, daher der Name. Es ist sehr hygroscopisch und mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser und Alkohol; in Aether ist es unlöslich. Es löst die Alkalien, alkalischen Erden und viele Metalloxyde, indem es mit ihnen den Alkoholaten (S. 140) ähnliche Metallverbindungen bildet.

Kupferoxydnatriumglycerat $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$ wird aus Glycerin mit Kupferoxyd und Natronlauge erhalten (B. **31**, 1453).

Umwandlungen. 1. Beim Destilliren mit wasserentziehenden Substanzen, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Borsäure oder am besten Kaliumbisulfat, wird das Glycerin in Wasser und Acrolein (S. 237) zerlegt. Eine gleiche Zersetzung erleidet es

theilweise beim raschen Destilliren für sich. 2. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es unter Wasserstoffentwickelung in Essigsäure und Ameisensäure. 3. Durch Platinschwarz oder verdünnte Salpetersäure wird es zu Glycerinsäure und Tartronsäure, durch Salpeter und Wismuthnitrat zu Mesoxalsäure (B. **27**, R. 666) oxydirt; zugleich entstehen bei energischer Oxydation Oxalsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure (S. 425).

4. Die bei gemässigter Oxydation entstehende sog. Glycerose (S. 562) besteht aus einem Gemenge von wenig Glycerinaldehyd $CH_2(OH).CH(OH).CHO$ und viel Dioxyaceton $CO(CH_2.OH)_2$, das mit CNH Trioxyisobuttersäure bildet:



5. Durch Einwirkung von Jodphosphor oder Jodwasserstoffsäure auf Glycerin werden Allyljodid, Isopropyljodid und Propylen gebildet (S. 125). 6. Bei Gegenwart von Hefe erleidet es bei 20—30° eine Gährung, bei welcher Propionsäure gebildet wird; durch Schizomycetengährung mittelst *Butylbacillus* (B. **30**, 451) entstehen norm. Butylalkohol (S. 141) und Trimethylenglycol (S. 340).

7. Destillirt man Glycerin mit Salmiak, Ammoniumphosphat oder anderen Ammoniumsalzen, so entsteht β-Pikolin (Bd. II), sowie 2,5-Dimethylpyrazin (Bd. II) (B. **24**, 4105; **26**, R. 585; **27**, R. 436, 812).

Verwendung. Glycerin als solches wird in der Medicin angewendet. Es dient ferner zum Füllen der Gasuhren. Die Buchdruckerwalzen- und die Hectographenmasse bestehen aus einem Gemenge von Leim und Glycerin.

Die grösste Menge von Glycerin dient zur Herstellung von Nitroglycerin (S. 558).

Homologe Glycerine. 1,2,3-**Butylglycerin** $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2OH$ Kp.$_{27}$ 172—175° aus Crotonylalkoholdibromid (S. 148).

[1,2,3-**Pentantriol**] $C_2H_5CH(OH).CH(OH).CH_2OH$, Kp.$_{63}$ 192°; [2,3,4-**Pentantriol**] $CH_3CH(OH).CH(OH).CH(OH)CH_3$, Kp.$_{27}$ 180°; β-**Aethylglycerin** $CH_3CH_2C(OH)(CH_2OH)_2$, Kp.$_{68}$ 186—189°. Diese und andere Glycerine entstehen durch Oxydation ungesättigter Alkohole mit MnO_4K (B. **27**, R. 165; **28**, R. 927). **Pentaglycerin** $CH_3C(CH_2OH)_3$, F. 199°, aus Propylaldehyd und Formaldehyd mit Kalk (A. **276**, 76).

[1,4,5-**Hexantriol**] $CH_3.CH(OH).CH(OH).CH_2CH_2CH_2OH$, Kp.$_{10}$ 181°, und einige andere Isomere und höhere Homologe wurden aus den Additionsproducten von Brom oder ClOH an die entsprechenden Olefinalkohole bereitet.

A. Glycerinester anorganischer Säuren.

a) Haloïdester des Glycerins. Die Haloïdester des Glycerins bezeichnet man als Haloïdhydrine (S. 554). Es sind je zwei isomere Mono- und Dihaloïdhydrine denkbar, die als α-Haloïdhydrine und β-Haloïdhydrine unterschieden werden:

CH_2Cl	CH_2OH	CH_2Cl	CH_2OH
|	|	|	|
$CHOH$	$CHCl$	$CHOH$	$CHCl$
|	|	|	|
CH_2OH	CH_2OH	CH_2Cl	CH_2Cl
α-Chlorhydrin	β-Chlorhydrin	α-Dichlorhydrin	β-Dichlorhydrin.

Die Monohaloïdhydrine können auch aufgefasst werden als Halogensubstitutionsproducte von Propylen- und von Trimethylenglycol (S. 340), die Dihalogenhydrine als Dihalogensubstitutionsproducte von Propyl- und Isopropylalkohol (S. 141).

α-Monohalogenhydrine entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Glycerin und durch Einwirkung von Wasser auf Epihalogenhydrine (S. 560). **α-Chlorhydrin** $CH_2OH.CHOH.CH_2Cl$, $Kp._{18}$ 139°, **α-Bromhydrin**, $Kp._{10}$ 180°.

β-Chlorhydrin $CH_2OH.CHCl.CH_2OH$, $Kp._{18}$ 146°, aus Allylalkohol und ClOH (C. 1897 I, 741).

α-Dihalogenhydrine entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren (A. **208**, 349) auf Glycerin und auf Epihalogenhydrine (S. 560) (B. **10**, 557). Die Jodverbindung wird aus der Chlorverbindung durch KJ erhalten.

α-Dichlorhydrin $CH_2Cl.CHOH.CH_2Cl$, Kp. 174°, $D._{19}$ 1,367, bildet eine aetherisch riechende Flüssigkeit, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird es in Isopropyljodid verwandelt; durch Natriumamalgam entsteht Isopropylalkohol; durch Natrium nicht Trimethylenalkohol, sondern Allylalkohol (B. **21**, 1289). Durch Chromsäuremischung wird es zu β-Dichloraceton (S. 248) und Chloressigsäure oxydirt. Kalilauge wandelt es in Epichlorhydrin (S. 560) um. **α-Dibromhydrin**, Kp. 219°, $D._{18}$ 2,11. **α-Dijodhydrin**, dickes Oel, D. 2,4, das bei −15° krystallinisch erstarrt, bildet leicht unter HJ-Verlust polymeren β-*Jodpropionaldehyd* (C. 1900 II, 169).

Die **β-Dihalogenhydrine** entstehen durch Addition von Halogen an Allylalkohol. **β-Dichlorhydrin**, Kp. 182—183°, D_0 1,38. Durch Natrium wird es in Allylalkohol übergeführt; durch HJ-Säure entsteht Isopropyljodid. Durch rauchende Salpetersäure wird es zu αβ-Dichlorpropionsäure oxydirt. Kali- oder Natronlauge wandeln es wie das α-Dichlorhydrin in Epichlorhydrin um. **β-Dibromhydrin**, Kp. 212—214°.

Trihalogenhydrine entstehen aus Allylhalogeniden durch Addition von Halogen, aus Dihalogenhydrinen durch Halogenphosphorverbindungen, und durch Einwirkung von Chlorjod auf Propylenchlorid; Brom und Eisen auf Propylenbromid und Trimethylenbromid (B. **24**, 4246).

Trichlorhydrin, *Glyceryltrichlorid*, 1,2,3-*Trichlorpropan* $CH_2Cl.CHCl.CH_2Cl$, Kp. 158°. **Tribromhydrin**, F. 17°, Kp. 219—221°, liefert mit Silberacetat den Triacetylester des Glycerins, aus dem durch Verseifen Glycerin gewonnen werden kann (S. 558).

b) **Glycerinester sauerstoffhaltiger Mineralsäuren.** Von den Mineralsäureestern des Glycerins ist der 1847 von Sobrero entdeckte neutrale Salpetersäureester: das sog. Nitroglycerin bei weitem der wichtigste.

Nitroglycerin, *Glycerinnitrat* $CH_2(ONO_2).CH(ONO_2)CH_2(ONO_2)$, wird durch Einwirkung eines Gemenges von Schwefelsäure und Salpetersäure ($SO_2<^{OH}_{ONO_2}$, vgl. B. **32**, 1444) auf Glycerin erhalten. Man fügt Glycerin tropfenweise zu dem gut gekühlten Gemenge gleicher Volume conc. Salpetersäure und Schwefelsäure, so lange es sich noch löst, giesst die Lösung in Wasser, trennt das als schweres Oel ausgeschiedene Nitroglycerin ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es mittelst Chlorcalcium.

Das Nitroglycerin bildes ein farbloses Oel, D. 1,6, das bei —20° krystallinisch erstarrt und sich unter 15 mm Druck bei 160° lebhaft verflüchtigt (B. **29**, R. 41). Es schmeckt süsslich und wirkt innerlich eingenommen giftig. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol; in Holzgeist und Aether löst es sich leicht. Beim raschen Erhitzen und durch Stoss explodirt es sehr heftig (Nobel's Sprengöl); mit Kieselguhr gemengt bildet es den Dynamit, mit Nitrocellulose rauchloses Pulver.

Durch Einwirkung der Alkalien wird Nitroglycerin in Glycerin und Salpetersäure zerlegt; durch Schwefelammonium wird ebenfalls Glycerin zurückgebildet. Beide Reactionen zeigen, dass das Nitroglycerin kein Nitrokörper, sondern ein Salpetersäureester ist, also besser *Glycerinnitrat* genannt würde.

Der **Salpetrigsäureester** $C_3H_5(ONO)_3$ des Glycerins, isomer mit Trinitropropan, entsteht durch Einwirkung von N_2O_3 auf Glycerin (B. **16**, 1697). Die **Glycerinschwefelsäure** $CH_2OH.CHOH.CH_2.OSO_3H$ wird aus Glycerin und Schwefelsäure erhalten. **Glycerinphosphorsäure** $C_3H_5(OH)_2OPO_3H_2$ findet sich in Verbindung mit Fettsäuren und Cholin als Lecithin (S. 559) im Eidotter, im Gehirn, in der Galle und im Nervengewebe. Sie bildet sich beim Mengen von Glycerin mit Metaphosphorsäure. Die freie Säure bildet einen zähen Syrup und zerfällt beim Erhitzen mit Wasser in Glycerin und Phosphorsäure. Mit 2. Aeq. der Metalle bildet sie leicht lösliche Salze. Das Kalksalz ist in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem; beim Kochen der Lösung scheidet es sich in glänzenden Blättchen aus (C. 1899 I, 1105). — Einwirkung von PCl_3 auf Glycerin s. C. 1902 I, 1048.

Die Mercaptane des Glycerins entstehen durch Erhitzen der Chlorhydrine mit Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung.

B. Fettsäureester des Glycerins, Glyceride.

a) **Ameisensäureester.** **Monoformin** $C_3H_5(OH)_2O.CHO$ ist unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. Man nimmt an, dass dieser Ester beim Erhitzen von Oxalsäure und Glycerin entsteht und beim Erhitzen für sich in Allylalkohol (S. 147), H_2O und CO_2 zerfällt. Jedenfalls bildet sich hierbei auch das Diformin. Ferner entsteht Monoformin bei der Einwirkung von α-Monochlorhydrin auf Natriumformiat. **Diformin** $C_3H_5(OH).(OCHO)_2$, $Kp_{.20-30}$ 163—166°.

b) **Essigsäureester** oder **Acetine** entstehen durch Kochen von Glycerin mit Essigsäure (C. 1897 II, 474). **Monacetin,** $Kp_{.2-3}$ 131°. **Diacetin** $C_3H_5(OCOCH_3)_2(OH)$, Kp. 259° (B. **24**, 3466), $Kp_{.40}$ 175°; **Triacetin** C_3H_5

$(OCOCH_3)_3$, Kp. 258°, findet sich in geringer Menge im Samen des Spindelbaumes, *Evonymus europaea*, und ist aus Tribromhydrin (S. 557) erhalten worden.

c) **Tributyrin** $C_3H_5(OC_4H_7O)_3$, $Kp._{10}$ 185° (C. 1899 II, 21; 1900 II, 215) kommt in der Kuhbutter vor (S. 285).

d) **Glyceride höherer Fettsäuren** finden sich, wie früher bereits dargelegt wurde (S. 291), in den pflanzlichen und thierischen fetten Oelen, Fetten und Talgarten. Sie können durch Erhitzen von Glycerin mit Fettsäuren (C. 1899 II, 20) oder aus Tribromhydrin mit den Silbersalzen der Fettsäuren (C. 1900 II, 215) künstlich dargestellt werden. Sie sind in Alkohol sehr schwer löslich, leicht löslich in Aether. Durch Kochen mit Alkalien oder Bleioxyd werden die Fette verseift (C. 1899 II, 1699). Die wichtigsten dieser Glyceride sind:

Trimyristin od. **Myristin**, *Myristinsäureglycerinester* $C_3H_5(OC_{14}H_{27}O)_3$, F. 55°, findet sich im Wallrath, in der Muscatbutter und namentlich in den Oelnüssen von *Myristica surinamensis*, aus denen es am leichtesten gewonnen wird (B. **18**, 2011), vgl. Myristinsäure S. 288.

Tripalmitin $C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$, F. (45°) 65°, findet sich in den meisten Fetten, namentlich im Palmöl; aus dem Olivenöl kann es durch starkes Abkühlen ausgeschieden werden.

Tristearin oder **Stearin** $C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$, F. (55°) 71,5°, findet sich namentlich in den festen Fetten (den Talgen). Es krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen. Ueber die Erscheinung der »doppelten Schmelzpunkte« bei Palmitin und Stearin s. C. 1902 I, 1196.

Triolein oder **Olein** $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, findet sich in den flüssigen Oelen, wie im Olivenöl. Es bildet ein bei —6° erstarrendes Oel, das sich an der Luft durch Oxydation verändert. Durch salpetrige Säure wird es in das isomere feste Elaïdin verwandelt, das bei 36° schmilzt (S. 329).

Lecithine sind im Thierorganismus sehr verbreitet und finden sich namentlich im Gehirn, in den Nerven, den Blutkörperchen und im Eigelb (λέκιθος Eidotter), aus welchem das Stearin-palmitinsäurelecithin am leichtesten gewonnen wird. Lecithin findet sich auch in den Samen der Pflanzen (B. **29**, 2761). Es bildet eine in Alkohol und Aether leicht lösliche, wachsähnliche krystallinische Masse. Mit Wasser quillt es auf und gibt eine opalisirende Lösung, aus der es durch verschiedene Salze wieder gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit $PtCl_4$ ein schwerlösliches Doppelsalz $(C_{42}H_{84}NPO_8.HCl)_2PtCl_4$. Durch Kochen mit Säuren oder Barytwasser zerfällt das Lecithin in Cholin, Glycerinphosphorsäure (S. 558), Stearinsäure und Palmitinsäure. Es ist daher als eine esterartige Verbindung von Cholin mit Glycerinphosphorsäure aufzufassen, welche mit Stearinsäure und Palmitinsäure zu einem Glyceride verbunden ist:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2\text{—}O.COC_{17}H_{35} \\ CH\text{—}O.COC_{15}H_{31} \\ CH_2\text{—}O.PO(OH).O\,CH_2.CH_2 \end{array}\right\} (CH_3)_3\,N.OH = \text{Lecithin.}$$

Das Lecithin ist *optisch activ*. Constitutionsschlüsse hieraus s. C. 1901 II, 193. — Ausser dem Stearinpalmitinsäurelecithin kommt auch die Distearin-

und Dioleïnverbindung vor. Mit den Lecithinen scheint das **Protagon** nahe verwandt zu sein, eine aus Gehirn darstellbare Substanz.

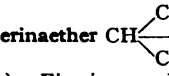
Aether des Glycerins: 1. Alkylaether.

Gemischte Aether des Glycerins mit Alkoholen entstehen beim Erhitzen von Mono- und Dichlorhydrin mit Natriumalkoholaten. Aus Epichlorhydrin werden mit Kalilauge und Alkoholen: Glycerindialkylaether erhalten (C. 1898 I, 237).

Monaethylin $CH_2OH.CHOH.CH_2OC_2H_5$, Kp. 230°, ist in Wasser löslich. **Glycerindimethylaether**, Kp. 169°. **Diaethylin** $CH_2OH.CH(OC_2H_5)_2$. **Triaethylin** $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, Kp. 185°, ist in Wasser unlöslich.

Allylin $CH_2OH.CHOH.CH_2OC_3H_5$, Kp. 225—240°, findet sich im Rückstand von der Bereitung des Allylalkohols durch Erhitzen von Glycerin und Oxalsäure (B. **14**, 1946, 2270). **Diallylin** $HO.C_3H_5(OC_3H_5)_2$, Kp. 225 bis 227°, entsteht durch Einwirkung von Natriumallylat auf Epichlorhydrin (B. **25**, R. 506).

2. Cyclische Aether.

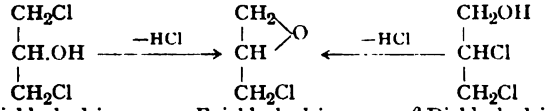
Glycerinaether  (?), Kp. 169—172°, findet sich neben Allylin (s. o.). Eine isomere Verbindung vom F. 124° wurde als Nebenproduct bei der Darstellung von Pyridinbasen aus Glycerin und Ammoniumphosphat beobachtet (C. 1897 I, 583).

Acetalartige Abkömmlinge des Glycerins entstehen durch Einwirkung von Formaldehyd, Benzaldehyd oder Aceton auf Glycerin bei Gegenwart von Salzsäure. **Formalglycerin** $CH_2<^{O.CH_2}_{O.CH.CH_2OH}$ oder $CH_2<^{O.CH_2}_{O.CH_2}>CHOH$. Kp. 193° (A. **289**, 29). **Benzalglycerin**, F. 66° (B. **27**, 1536). **Acetonglycerin** $(CH_3)_2C<^{O.CH_2}_{O.CH.CH_2OH}$ oder $(CH_3)_2C<^{O.CH_2}_{O.CH_2}>CHOH$, Kp.$_{11}$ 83° s. B. **28**, 1169.

Glycidverbindungen: Glycid, *Epihydrinalkohol* $O<^{CH.CH_2OH}_{CH_2}$, Kp. 162°, D_0 1,165, ist isomer mit Acetylcarbinol. Dieser Körper zeigt sowohl die Eigenschaften des Aethylenoxyds als des Aethylalkohols. Er entsteht aus seinem Acetat durch Aetznatron oder Barythydrat. Glycid und sein Acetat reduciren ammoniak. Silberlösung bei gew. Temperatur.

Wie vom Glycol (S. 339), so leiten sich vom Glycerin Polyglycerine ab. Aus Glycerin entsteht **Diglycerin** $(OH)_2.C_3H_5.O.C_3H_5(OH)_2$ beim Behandeln mit Chlorhydrin oder wässeriger Salzsäure bei 130°. Das polymere des Glycids, das **Diglycid** $HO.CH_2.CH<^{CH_2-O-CH.CH_2OH}_{O-CH_2}$ (?) entsteht bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Epichlorhydrin in absolutem Alkohol und Verseifen des Diglycidacetates mit Natronlauge.

Epichlorhydrin $O<^{CH.CH_2Cl}_{CH_2}$, Kp. 117°, D_0 1,203, ist isomer mit Monochloraceton und bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Glycidverbindungen. Wie das Aethylenoxyd (S. 344) aus Glycolchlorhydrin, so wird das Epichlorhydrin aus den beiden Dichlorhydrinen mit Aetzkali oder Aetznatron erhalten:



α-Dichlorhydrin Epichlorhydrin β-Dichlorhydrin.

Es ist eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit, riecht nach Chloroform und besitzt einen brennend süsslichen Geschmack. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit conc. Salzsäure verbindet es sich zu α-Dichlorhydrin. Durch PCl_5 wird es in Trichlorhydrin verwandelt. Bei andauerndem Erhitzen mit Wasser auf 180° geht es in α-Monochlorhydrin über. Durch conc. Salpetersäure wird es zu β-Chlormilchsäure oxydirt. Mit Natrium geht das Epichlorhydrin in Natriumallylat $CH_2{=}CH.CH_2ONa$ und NaCl über. Gegen Blausäure verhält es sich wie Aethylenoxyd und bildet ein dem Aethylencyanhydrin entsprechendes Additionsproduct.

Epibromhydrin C_3H_5OBr, Kp. 130—140°, aus den Dibromhydrinen. **Epijodhydrin**, Kp. 160°, aus Epichlorhydrin mit KJ, hat die doppelte Molecularformel: $JCH_2.CH<\begin{matrix}O-CH_2\\CH_2-O\end{matrix}>CH.CH_2J$ (s. oben Diglycid); es entsteht auch durch Einwirkung von Jod auf das **Quecksilberallylalkoholjodid** $(C_3H_5O.HgJ)_2$. Letzterer Körper, sowie das **Quecksilberpropylenglycoljodid** $JHgCH_2CH(OH)CH_2OH$, werden bei der Einwirkung von Quecksilbersalzen auf Allylalkohol gewonnen (vgl. Quecksilberaethanoljodid S. **347** und B. **34**, 1385, 2911).

Epiaethylin, *Aethylglycidaether* $O<\begin{matrix}CH.CH_2OC_2H_5\\CH_2\end{matrix}$, Kp. 129° und **Amylglycidaether**, Kp. 188°, entstehen aus den entsprechenden Aethern des Chlorhydrins durch Destillation mit Kalihydrat.

Glycid-acetat $O<\begin{matrix}CH.CH_2OCO.CH_3\\CH_2\end{matrix}$, Kp. 168—169°, entsteht aus Epichlorhydrin mit wasserfreiem Kaliumacetat.

Stickstoffhaltige Abkömmlinge von Glycerinen: Nitroisobutylglycol $CH_3.C(NO_2)(CH_2OH)_2$, F. 140°, aus Nitroaethan und Formaldehyd (B. **28**, R. 774).

1-**Aminopropandiol** $NH_2.CH_2.CH(OH).CH_2OH$, $Kp._{25}$ 238°, entsteht aus Glycid und wässerigem Ammoniak. Auf diesem Weg kann man auch die 1-Alkylaminopropandiole erhalten; tert. Amine setzen sich mit Glycerin-α-chlorhydrin zu quatern. Ammoniumchloriden um: z. B. $(C_2H_5)_3N(Cl)CH_2CHOHCH_2OH$ (B. **33**, 3500). 2-**Aminopropandiol** $HO.CH_2.CH(NH_2).CH_2OH$ entsteht durch Reduction von Dioxyacetonoxim (B. **32**, 751).

Triaminopropan $CH_2NH_2.CH.NH_2.CH_2.NH_2$, $Kp._9$ 93°, entsteht aus dem **Glyceryltriurethan** $C_3H_5(NHCO_2C_2H_5)_3$, F. 92°, das von dem Triazid der Tricarballylsäure mit absolutem Alkohol geliefert wird (J. pr. Ch. [2] **62**, 240).

2. Dioxyaldehyde.

Glycerinaldehyd [*Propandiolal*] $CH_2OH.CHOH.CHO$, F. 138°, Nadeln aus verd. Methylalkohol, wird in reinem Zustande durch Verseifen seines Acetals mit verd. Schwefelsäure erhalten und durch Behandlung mit Alkohol und Salzsäure in letzteres zurückverwandelt. Das Glycerinacetal $CH_2OH.CHOH.CH(OC_2H_5)_2$, $Kp._{21}$ 130°, wird am besten durch Oxydation von Acroleïnacetal (S. 239) mit Permanganat dargestellt. Glycerinaldehyd ist in Alkohol und Aether fast unlöslich, schmeckt süss, reducirt Fehling'sche Lösung in der Kälte

und bildet mit Phloroglucin (Bd. II) unter Wasseraustritt eine characteristische Verbindung. Glycerinaldehydoxim $CH_2OH.CHOH.CH:NOH$ ist ein Oel; es wird durch Erwärmen mit Alkali unter Abspaltung von Wasser und Blausäure zu Glycolaldehyd (S. 364) abgebaut (vgl. Kohlehydrate). In festem Zustande sind wahrscheinlich sowohl der Glycolaldehyd als der Glycerinaldehyd als dimoleculare Polymere zu betrachten (B. **33**, 3095).

Ein Gemenge von wenig Glycerinaldehyd mit Glycerinketon oder Dioxyaceton (s. u.) entsteht bei der Oxydation von Glycerin mit verd. Salpetersäure, Brom oder H_2O_2 bei Gegenwart von etwas Ferrosulfat (C. 1898 II, 1011; B. **33**, 3098); es wird Glycerose genannt und condensirt sich mit Aetznatron zu *inaktiver Acrose*, einer dem Traubenzucker verwandten Verbindung, die übrigens auch aus jedem der einzelnen Componenten zu entstehen vermag.

Methylglycerinaldehyd $CH_3CH(OH).CH(OH)CHO$, Syrup, wird analog dem Glycerinaldehyd aus seinem Acetal $CH_3CH(OH)CH(OH)CH(OC_2H_5)_2$, dem Oxydationsproducte von Crotonaldehydacetal, gewonnen (B. **35**, 1904).

Pentaglycerinaldehyd $CH_3C(CH_2OH)_2CHO$ wird durch Condensation von Propionaldehyd mit 2 Mol. Formaldehyd, **Hexylglycerinaldehyd** $(CH_3)_2C(OH)CH(OH)CH_2CHO$ durch Condensation von α-Oxyisobutyraldehyd mit Acetaldehyd erhalten (M. **22**, 443, 527).

Chloralaldol $CCl_3.CH(OH).CH(CHO).CHOH.CH_3$ und **Butylchloralaldol** $CH_3.CHCl.CCl_2.CH(OH).CH(CHO).CHOH.CH_3$ sind dicke Oele, die durch Condensation aus Chloral oder Butylchloral mit Paraldehyd und Eisessig entstehen (B. **25**, 798).

3. Dioxyketone (Oxetone).

Dioxyaceton *Glycerinketon*, [*Propandiolon*] $CH_2OH.CO.CH_2OH$ (s. o.) aus seinem Oxim mit Br (S. 555) dargestellt schmilzt zwischen 68 und 75°, schmeckt süss und kühlend. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton, schwer in Aether. Durch Reduction geht es in Glycerin über (S. 555), aus dem man es auch durch Einwirkung des Sorbosebakteriums erhalten kann (C. 1898 I, 985); vgl. auch oben Glycerose. Es reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. **Oxim** $CH_2OH.C{=}N(OH)CH_2OH$, F. 84°, aus Hydroxylaminotertiärbutylglycerin mit HgO (B. **30**, 3161). **Diaethoxyaceton** $C_2H_5O.CH_2CO\,CH_2.OC_2H_5$, Kp. 195°, aus αγ-Diaethoxy-acetessigester sowie durch Destillation von aethylglycolsaurem Calcium (B. **28**, R. 295). **Diamidoaceton** $NH_2CH_2CO\,CH_2NH_2$ wird durch Reduction des Diisonitrosoacetons (B. **28**, 1519) erhalten. 2,2-**Nitrobromtrimethylenglycol** [2,2-*Nitrobrompropandiol*] $HOCH_2CBr(NO_2).CH_2OH$, F. 106°, aus Bromnitromethan und Formaldehyd (C. 1899 I, 179).

Trimethyltriose $(CH_3)_2C(OH).CH(OH)COCH_3$, Kp.$_{19}$ 109°, ist aus Mesityloxyd $(CH_3)_2C:CHCOCH_3$ (S. 251) mit Permanganat erhalten worden und scheint leicht in Aceton und Acetol zu zerfallen. Ebenso entsteht aus Methylheptenon (S. 254) mit MnO_4K: **Dioxydihydromethylheptenon** $(CH_3)_2C(OH)CH(OH)CH_2CH_2COCH_3$, F. 67° (B. **34**, 2979; **35**, 1181). γδ-**Dioxybutylmethylketon** $CH_2(OH)CH(OH)CH_2CH_2COCH_3$, Kp.$_{20}$ 190°, entsteht durch Spaltung von α-Acetyl-δ-chlor-γ-valerolacton, dem Condensationsproducte von Epichlorhydrin mit Acetessigester, mit Kaliumcarbonat (B. **34**, 1981).

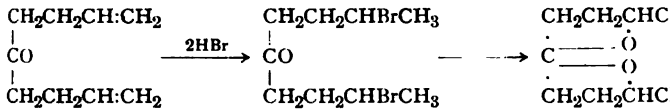
Abkömmlinge des noch unbekannten **Triacetondialkohols**,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_2.CO.CH_2\\OH\qquad\quad HO\end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

sind die im Anschluss an das Phoron (S. 251) abgehandelten Verbindungen Triacetonamin, Triacetondiamin, Triacetonhydroxyl-

amin, Triacetondihydroxylamin, dessen Anhydrid und das Dinitrosodiisopropylaceton.

Die von Fittig entdeckten Oxetone können als Anhydride von γ-Dioxyketonen aufgefasst werden. Die Constitution der Oxetone folgt aus der Bildung des Dimethyloxetons bei der Behandlung des Dibromwasserstoffadditionsproductes von Diallylaceton (S. 255) mit Pottaschelösung (Volhard, A. **267**, 90):



Die Oxetone entstehen aus den Condensationsproducten von γ-Lactonen mit Natriumaethylat durch Abspaltung von CO_2 s. S. 401.

Oxeton $C_7H_{12}O_2$, Kp. 159,4°. **Dimethyloxeton** $C_9H_{16}O_2$, Kp. 169,5°, D_0 0,978. **Diaethyloxeton** $C_{11}H_{20}O_2$, Kp. 209°. Diese Oxetone sind leichtflüssig und besitzen einen angenehmen Geruch. Sie sind wenig in Wasser löslich, reduciren ammoniakalische Silberlösung, und verbinden sich mit 2HBr zu γ-Dibromketonen.

Als Anhydrid eines ungesättigten Dioxyketons ist das **γ-Pyron** $CO<\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}>O$ aufzufassen (s. d.).

4. Oxydialdehyde.

Als Abkömmling des Aldehyds der Tartronsäure oder Oxymalonsäure kann man den **Nitromalonsäurealdehyd** $NO_2.CH(CHO)_2$, F. 50°, auffassen, dessen Natriumsalz aus Mucobromsäure und Natriumnitrit entsteht (vgl. C. 1900 II, 1262). Der freie Aldehyd wird aus dem Silbersalz durch Salzsäure in Aether-Lösung erhalten. In wässriger Lösung verwandelt er sich in Ameisensäure und sym. Trinitrobenzol (Bd. II), mit Aceton condensirt er sich in alkalischer Lösung zu p-Nitrophenol und in ähnlicher Weise mit einer Reihe anderer Ketone, Ketonsäureester etc. (C. 1899 II, 609; 1900 II, 560). — Ueber **Brommalonsäurealdehyd** $CHBr(CHO)_2$, F. 140° u. Z., s. C. 1901 II, 1044.

5. Oxyaldehydketone.

Das einfachste Oxyaldehydketon, der **Oxybrenztraubensäurealdehyd** $CHO.CO.CH_2OH$ ist nur in Form seines bei 134° schmelzenden Osazons bekannt, das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Glycerinaldehyd und auf Dioxyaceton entsteht (B. **28**, 1522). — Als ein Abkömmling des Oxybrenztraubenaldehyds ist auch die **Propanontrisulfosäure** $(SO_3H)_2CHCOCH_2(SO_3H)$ aufzufassen, die durch Einwirkung von rauch. Schwefelsäure auf Aceton entsteht und durch Alkalien in Methionsäure und Sulfoessigsäure gespalten wird (C. 1902 I, 101).

6. Oxydiketone.

Ein Abkömmling des einfachsten Oxydiketons $CH_3.CO.CO.CH_2OH$ ist das **α-Dibromaethylketol** $CH_3.CBr_2CO.CH_2OH$, F. 85°, das aus Bromtetrinsäure (S. 569) mit Brom entsteht. — Derivate eines Oxydiketons: $(CH_3)_2C(OH)COCOCH_3$ finden sich unter den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure und Salpetersäure auf Mesityloxydoxim (S. 254).

Oxymethylen-acetylaceton $(CH_3CO)_2C{=}CHOH$, F. 47°, Kp. 199°, ist eine starke Säure, stärker als Essigsäure; löslich in wässerigen Alkaliacetaten.

Es nimmt an der Luft rasch Sauerstoff auf und zerfällt bei gelindem Erwärmen mit Wasser und HgO in Kohlensäure und Acetylaceton. Kupfersalz, F. 214°.

Aethoxymethylen-acetylaceton $(CH_3.CO)_2C{=}CH.OC_2H_5$, flüssig, Kp.$_{16}$ 141°, entsteht durch Condensation von Acetylaceton mit Orthoameisenaether durch Essigsäureanhydrid. Zerfällt mit Wasser in Alkohol und die vorige Verbindung; es verbindet sich mit Acetylaceton zu Methenylbisacetylaceton $(CH_3.CO)_2C{=}CH{-}CH(COCH_3)_2$ (F. 118°), welches mit Ammoniak leicht in Diacetyllutidin (Bd. II) und durch Wasserentziehung in Diacetylmetakresol übergeht. Mit Ammoniak gibt das Aethoxymethylenacetylaceton: **Amidomethylenacetylaceton** $(CH_3CO)_2C{:}CHNH_2$, F. 144°; **Anilinomethylenacetylaceton** $(CH_3CO)_2C{:}CHNHC_6H_5$, F. 90°, entsteht auch beim Erhitzen von Diphenylformamidin $C_6H_5N{:}CH.NHC_6H_5$ mit Acetylaceton (B. 35, 2505).

Oxymethylenacetylaceton wie auch die correspondirenden Derivate des Acetessigesters und Malonsäureesters (siehe später) können als Ameisensäure betrachtet werden, in welcher der intraradicale Sauerstoff durch ein mit 2 negativen Gruppen (X) beladenes Kohlenstoffatom ersetzt ist:

$O{=}CH.OH$	$\begin{matrix}X\\X\end{matrix}{>}C{=}CH.OH$
Ameisensäure	Oxymethylenverbindungen.

Da diese Substanzen starke einbasische Säuren sind, scheint also die Gruppe $X_2C{=}$ auf ein mit ihr verbundenes Kohlenstoffatom bezw. auf ein an dem letzteren haftendes Hydroxyl eine ähnliche, wenn auch nicht ganz so starke Wirkung auszuüben wie der zweiwerthig gebundene Sauerstoff. Unter den nur aus C, H und O zusammengesetzten Körpern sind die genannten die ersten, welche, ohne Carboxyl zu enthalten, den Monocarbonsäuren an Acidität gleichkommen bezw. einzelne derselben übertreffen (B. 26, 2731; L. Claisen A. 297, 1).

7. Dialdehydketone.

Abkömmlinge des der Mesoxalsäure (S. 587) entsprechenden Dialdehydes $CHO.CO.CHO$ sind 1. das **Diisonitrosoaceton** $CH(N.OH).CO.CH(N.OH)$, F. 144° unt. Zers., das aus Acetondicarbonsäure und salpetriger Säure entsteht; 2. das **Trioximidopropan** $CH(N.OH).C(N.OH).CH(N.OH)$, F. 171°, das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Diisonitrosoaceton (B. 21, 2989); 3. das **Propanondiphenylhydrazon** $C_6H_5NHN{:}CH.CO.CH{:}N.NHC_6H_5$, F. 175° unter Zers., das aus Acetondicarbonsäure mit Diazobenzol entsteht; 4. das **Propanontriphenylhydrazon**, F. 166°, gelbe Blättchen, das aus der vorhergehenden Verbindung mit Phenylhydrazin bei 120° erhalten wird (B. 24, 3259; 27, 219).

8. Triketone.

Triketopentan [*Pentantrion*] $CH_3COCOCOCH_3$, das einfachste Triketon, Kp.$_{30}$ 65—70°, ist ein orangegelbes Oel, das sich mit Wasser zu dem farblosen, krystallinischen Hydrat $C_5H_6O_3 + H_2O$ verbindet; es entsteht leicht durch Spaltung mittelst Schwefelsäure aus seinem Dimethylamidoanil $(CH_3CO)_2C{:}NC_6H_4N(CH_3)_2$, F. 73°, das sich durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin (Bd. II) auf Acetylaceton bei Gegenwart von Natronlauge bildet; ähnlich entstehen das Phenylhydrazon (*Benzolazoacetylaceton*) $C_6H_5NHN{:}C(COCH_3)_2$ und das Oxim (*Isonitrosoacetylaceton*) $HON{:}C(COCH_3)_2$ aus Acetylacetonnatrium mit Diazobenzolsalzen bezw. salpetriger Säure (B. 24, 3047).

Diacetylaceton [2,4,6-*Heptantrion*], 2,4,4-*Trioxoheptan* $CO(CH_2COCH_3)_2$, F. 49°, entsteht aus 2,6-Dimethylpyron $CO<^{CH=C(CH_3)}_{CH=C(CH_3)}>O$ mit conc. Barytwasser. Es wird aus dem Baryumsalz mit Salzsäure abgeschieden. Es zerfällt freiwillig in Wasser und Dimethylpyron (A. **257**, 276). Durch Eisenchlorid wird es tief dunkelroth gefärbt, sein Dioxim schmilzt bei 68°, und geht leicht in ein bei 242° unter Zersetzung schmelzendes Anhydrid über (B. **28**, 1817). Mit Natrium und Jodmethyl liefert es ein **Dimethyldiacetylaceton**, F. 87° (C. 1900 II, 625).

Acetonylacetylaceton $CH_3COCH_2CH(COCH_3)_2$, Kp.$_{35}$ 156°, aus Acetylacetonnatrium und Chloraceton (C. 1902 II, 346).

9. Dioxymonocarbonsäuren.

Die Säuren dieser Reihe stehen zu den Glycerinen in ähnlicher Beziehung, wie die Säuren der Milchsäurereihe zu den Glycolen; man kann dieselben auch als Dioxyderivate der Fettsäuren bezeichnen (S. 382). Künstlich können sie nach den allgemeinen Methoden der Bildung der Oxysäuren (S. 382), ferner durch Oxydation von ungesättigten Säuren mit Chamäleonlösung gebildet werden (S. 322) (B. **21**, R. 660; A. **283**, 109).

Glycerinsäure, *Dioxypropionsäure* [*Propandiolsäure*] $C_3H_6O_4$, entsteht 1. durch gemässigte Oxydation von Glycerin mit Salpetersäure (Darstellungsmethode B. **9**, 1902; **10**, 267; **14**, 2071) oder mittelst Quecksilberoxyd und Barytwasser (B. **18**, 3357) oder mit Chlorsilber und Natronlauge (B. **29**, R. 545) oder mit Mennige und Salpetersäure (C. 1898 I, 26); man zerlegt das Calciumsalz mit Oxalsäure (B. **24**, R. 653):

$$CH_2(OH).CH(OH).CH_2.OH + O_2 = CH_2(OH).CH(OH).CO.OH + H_2O;$$

2. durch Einwirkung von Silberoxyd auf β-Chlormilchsäure $CH_2Cl.CH(OH).CO_2H$ (S. 394) und α-Chlorhydracylsäure $CH_2(OH).CHCl.CO_2H$ (S. 394). 3. Durch Erwärmen von Glycidsäure mit Wasser (566).

Die Glycerinsäure bildet einen in Wasser, Alkohol und Aceton, in dem sich Glycerin nicht löst, leicht löslichen Syrup, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Sie ist optisch inactiv, kann aber, da sie ein asymm. Kohlenstoffatom enthält (S. 38), durch Gährung ihres Ammoniumsalzes mit *Penicillium glaucum* in active linksdrehende Glycerinsäure umgewandelt werden (S. 70). Der *Bacillus ethaceticus* zerlegt dagegen die inactive Glycerinsäure so, dass die linksdrehende Glycerinsäure zerstört wird und die rechtsdrehende Glycerinsäure übrig bleibt (B. **24**, R. 635, 673).

Umwandlungen. Beim Erhitzen der Glycerinsäure über 140° zersetzt sie sich in Wasser, Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Essig-

säure und Ameisensäure; beim Kochen mit Kalilauge entstehen Oxalsäure und Milchsäure. Durch Einwirkung von Jodphosphor wird sie zu β-Jodpropionsäure reducirt. Beim Erhitzen mit HCl-Säure entstehen α-Chlorhydracrylsäure (S. 394) und αβ-Dichlorpropionsäure.

Ein vielleicht dem Lactid entsprechendes, krystallisirbares, in Wasser sehr schwer lösliches Anhydrid entsteht aus der Glycerinsäure beim Aufbewahren.

Salze und *Ester*: **Calciumsalz** $(C_3H_5O_4)_2Ca + 2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich. **Bleisalz** $(C_3H_5O_4)_2Pb$ ist in kaltem Wasser schwer löslich.

Aethylester entsteht aus Glycerinsäure und Alkohol beim Erhitzen. Das Drehungsvermögen der optisch activen Glycerinsäureester nimmt mit dem Moleculargewicht zu (B. **26**, R. 540) und erreicht bei den Butylestern ein Maximum (B. **27**, R. 137, 138; C. 1897 I, 970).

Die homologen Glycerinsäuren wurden 1. aus den entsprechenden Dibromfettsäuren und 2. aus entsprechenden Glycidsäuren durch Erhitzen mit Wasser erhalten (A. **234**, 197); 3. durch Oxydation der entsprechenden Olefincarbonsäuren (S. 324) mit Kaliumpermanganat (A. **268**, 8; B. **22**, R. 743).

αβ-Dioxybuttersäure, *β-Methylglycerinsäure* $CH_3.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, F. 75°. **βγ-Dioxybuttersäure**, *Butylglycerinsäure* $CH_2(OH).CH(OH).CH_2CO_2H$, dickes Oel. **β-Oxy-γ-chlorbuttersäurenitril** $CH_2Cl.CH(OH)CH_2.CN$, $Kp_{.15}$ 140°, aus Epichlorhydrin mit Blausäure (C. 1899 II, 476). **α,β-Dioxyisobuttersäure**, *α-Methylglycerinsäure* $CH_2OH.C(CH_3)(OH).CO_2H$, F. 100°.

γδ-Dioxyvaleriansäure $CH_2(OH).CH(OH).CH_2CH_2CO_2H$ zerfällt rasch in Wasser und ein Oxylacton. **Tiglycerinsäure**, F. 88°, **Anglycerinsäure**, F. 111° (A. **283**, 109). **α-Aethylglycerinsäure**, F. 99°. **α-Propylglycerinsäure**, F. 94°. **α-Isopropylglycerinsäure**, F. 102° (C. 1899 I, 1071).

αβ-Dioxyisooctylsäure $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CH(OH).CH(OH).CO_2H$, F. 106° (A. **283**, 291).

α-Isopropyl-β-isobutylglycerinsäure, F. 154° (B. **29**, R. 508).

Dioxyundecylsäure $C_{11}H_{20}(OH)_2O_2$, aus Undecylensäure (S. 328), schmilzt bei 84—86°. **Dioxystearinsäure** $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, siehe Oelsäure und Elaïdinsäure (S. 329); vgl. a. C. 1902 I, 179. **Dioxybehensäure** $C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$, aus Erucasäure $C_{22}H_{42}O_2$, schmilzt bei 127°.

Glycidsäuren entstehen aus den Additionsproducten von unterchloriger Säure ClOH an Olefincarbonsäuren durch alkoholisches Kali (A. **266**, 204). Sie addiren wie Aethylenoxyd: Halogenwasserstoffsäuren, Wasser und Ammoniak, wobei die Chloroxyfettsäuren bezw. Dioxyfettsäuren und Amidooxyfettsäuren entstehen.

Glycidsäure, *Epihydrinsäure* $O<\begin{matrix}CHCO_2H\\CH_2\end{matrix}$ ist isomer mit Brenztraubensäure, entsteht ähnlich dem Epichlorhydrin (S. 560) aus α-Chlorhydracrylsäure und aus β-Chlormilchsäure durch alkoholisches Kali. Aus ihren Salzen mittelst Schwefelsäure abgeschieden, bildet die Glycidsäure eine bewegliche, mit Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, die leicht flüchtig ist und sehr stechend riecht. Durch Eisensulfatlösung werden die freie Säure und ihre Salze nicht roth gefärbt (Unterschied von der isomeren Brenztraubensäure). Mit den Halogenwasserstoffsäuren vereinigt sich die Glycidsäure zu β-Halogenmilchsäuren, mit Wasser beim Erwärmen oder beim Stehen zu Glycerinsäure. Ihr Aethylester, Kp. 162°, aus dem Silbersalz mit Aethyljodid erhalten, ist eine nach Malonsäureester riechende Flüssigkeit (B. **21**, 2053).

β-Methylglycidsäure $O<\begin{matrix}CH.CO_2H\\CH.CH_3\end{matrix}$ ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei 84° und liefert mit Wasser die αβ-Dioxybuttersäure, die andere ist flüssig. **Epihydrincarbonsäure** $O<\begin{matrix}CH.CH_2CO_2H\\CH_2\end{matrix}$, F. 225°, entsteht aus ihrem Nitril, dem Einwirkungsproduct von KCN auf Epichlorhydrin (S. 560). **α-Methylglycidsäure** $O<\begin{matrix}C(CH_3)CO_2H\\CH_2\end{matrix}$, glänzende Blättchen. Aethylester, Kp. 162—164° (B. **21**, 2054). **αβ-Dimethylglycidsäure** $O<\begin{matrix}C(CH_3).CO_2H\\CHCH_3\end{matrix}$, F. 62° (A. **257**, 128). **ββ-Dimethylglycidsäure** s. A. **292**, 282.

Oxylactone entstehen aus einigen Dioxysäuren, welche eine Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in γ-Stellung enthalten:

δ-Oxyvalerolacton $\begin{matrix}HO.CH_2CH\text{ ——}O\\CH_2CH_2.CO\end{matrix}$, Kp. 300—301°, aus Allylessigsäure mit MnO_4K (A. **268**, 61). **Oxycaprolacton** und **Oxyisocaprolacton** $C_6H_{10}O_3$, farblose Flüssigkeiten, in welche die Oxydationsproducte der Hydrosorbinsäure mit MnO_4K beim Abscheiden aus den Ba-Salzen rasch übergehen (A. **268**, 34).

Oxyisoheptolacton $(CH_3)_2CH.CH.CH(OH).CH_2CO$, F. 112°. **Oxyisoctolacton** $(CH_3)_2CH.CH_2.CH.CH(OH).CH_2.CO.O$, F. 33° (A. **283**, 278, 291).

Monamido-oxysäuren: Serin, α-**Amidohydracrylsäure** $CH_2OH.CH NH_2.CO_2H$, F. 246° u. Z., ist aus Seidenleim sowie aus anderen Stoffen der Eiweissgruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden. Synthetisch ist sie aus Glycolylaldehyd (S. 364) mit Ammoniak, Blausäure und Salzsäure dargestellt worden (C. 1902 I, 762). Sie bildet harte Krystalle, die in 24 Th. Wasser von 20°, nicht aber in Alkohol und Aether löslich sind. Als Amidosäure reagirt sie neutral, bildet aber mit Basen und Säuren Salze. Durch salpetrige Säure wird sie in Glycerinsäure, durch Reduction mit HJ und Phosphor in Alanin (S. **414**) übergeführt.

Die isomere **β-Amidomilchsäure** $CH_2(NH_2).CH(OH).CO_2H$, F. 248° u. Z., entsteht aus β-Chlormilchsäure und aus Glycidsäure durch Einwirkung von Ammoniak und ist in Wasser schwerer löslich als das Serin; durch Reduction wird sie in β-Amidopropionsäure übergeführt (C. 1902 I, 763).

Homologe Monamidooxysäuren wurden durch Vereinigung homologer Glycidsäuren mit Ammoniak gewonnen.

α-Amido-γ-oxyvaleriansäure $CH_3CH(OH)CH_2CH(NH_2)COOH$, F. 212° u. Z., aus Aldol mit Ammoniak, Blausäure und Salzsäure (C. 1902 I, 763).

δ-Amino-γ-oxyvaleriansäure $NH_2CH_2.CH(OH).CH_2.CH_2CO_2H$ aus Allylessigsäuredibromid (B. **32**, 2682).

Diamidomonocarbonsäuren. Verschiedene Diamidomonocarbonsäuren finden sich neben den früher genannten Monamidocarbonsäuren (S. 408) unter den Spaltungsproducten von *Eiweissstoffen*, so 1,4-Diamidovaleriansäure (*Ornithin, Arginin,* α-*Pyrrolidincarbonsäure*) und 1,5-Diamidocapronsäure (*Lysin*).

Diamidopropionsäure $CH_2NH_2.CHNH_2.CO_2H$, ist aus αβ-Dibrompropionsäure mittelst Ammoniaklösung erhalten worden.

α,γ-Diamidobuttersäure $NH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ wird aus Phtalimidoaethylmalonester durch Bromiren, Verseifen zu Phtalimido-α-brombuttersäure, Umsetzen mit NH_3 und Spaltung erhalten. **Dibenzoylderivat**, F. 201° (B. **34**, 2900).

α,δ-**Diamidovaleriansäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ wird synthetisch aus δ-Phtalimido-α-bromvaleriansäure gewonnen; sie ist die optisch inactive Form des rechtsdrehenden **Ornithins**. Letzteres entsteht aus dem **Arginin**, 1-*Amido-4-guaneïdovaleriansäure* $NH_2(NH)C.NHCH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$, das sich unter den Spaltungsproducten vieler thierischer Eiweisssubstanzen (B. **34**, 3236), sowie in den Cotyledonen etiolirter Lupinenkeimlinge findet, durch Spaltung mit Barytwasser neben Harnstoff. Das Arginin wird durch Oxydation mit Permanganat zu γ-Guaneïdobuttersäure abgebaut (C. 1901 II, 200). Es entsteht synthetisch durch Vereinigung von Cyanamid $CN.NH_2$ mit Ornithin (B. **34**, 454; C. 1902 I, 300). Die Dibenzoylverbindung des Ornithins, **Ornithursäure**, F. 185°, tritt im Harn von Hühnern auf bei Fütterung von Benzoësäure (B. **31**, 3183). Als das der α,δ-Diamidovaleriansäure entsprechende Imin ist die α-**Pyrrolidincarbonsäure** $\begin{matrix}CH_2.CH(COOH)\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH$ zu betrachten, die durch Spaltung des Caseins und anderer Eiweissstoffe mit Salzsäure entsteht, in Beziehung zu den *Coca*alkaloïden (Bd. II) steht und auf verschiedenen Wegen synthetisch dargestellt worden ist (B. **33**, 1160; **34**, 458; C. 1902 II, 284).

α,ε-**Diamidocapronsäure** $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH(NH_2)COOH$ ist synthetisch durch Reduction der α-Oximido-γ-cyanvaleriansäure dargestellt worden. Das synthetische Product ist die inactive Form des optisch activen **Lysins**, das durch Spaltung von Caseïn und anderen Eiweissstoffen entsteht. Durch Pankreasfäulniss liefert das Lysin Pentamethylendiamin (Cadaverin S. 361); das Ornithin (s. o.) gibt dabei Tetramethylendiamin (Putrescin S. 360) (B. **32**, 3542; C. 1902 I, 985).

Dioxyolefinmonocarbonsäuren. Als γ-Lactone solcher Säuren sind Tetronsäure und die Monalkyltetronsäuren aufzufassen. Die letzteren Säuren erhielt Demarçay aus γ-monobromsubstituirten Monalkylacetessigestern mit alkoholischer Kalilauge und bezeichnete sie als Tetrinsäure, Pentinsäure u. s. w. Michael sah in der Tetrinsäure ein Ketolacton der Formel I. L. Wolff lehrte den Grundkörper dieser Verbindungen kennen, den er Tetronsäure nannte und leitete für die Demarçay'schen Säuren die Namen α-Methyl-, α-Aethyltetronsäure u. s. w. ab (A. **291**, 226). Von den beiden Constitutionsformeln I und II, der Keto- und der Enolformel, für die Tetronsäure und die α-Methyltetronsäure oder Tetrinsäure

I: $\begin{matrix}CO.CH_2\\ CH_3.CH.CO\end{matrix}\!\!>\!O$ II: $\begin{matrix}C(OH).CH_2\\ CH_3.C\!\!-\!\!CO\end{matrix}\!\!>\!O$

bewiesen Conrad und Gast die Hydroxylformel dadurch, dass sie aus den Dialkylacetessigestern mittelst der γ-Bromdialkylacetessigester die Lactone von γ-Oxydialkylacetessigsäuren (S. 444) bereiteten und zeigten, dass diese wahren Ketolactone von der Tetronsäure und den α-Alkyltetrinsäuren in den Kochpunkten und dem chemischen Verhalten durchaus abweichen. Ueber die aus diesem Vergleich auf die Constitution des Acetessigesters (S. 435) gezogenen Schlüsse vgl. S. 49.

Tetronsäure $\begin{matrix}C(OH).CH_2\\ CH\!\!-\!\!CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 141°, entsteht mit Natriumamalgam aus **Bromtetronsäure** $\begin{matrix}C(OH).CH_2\\ CBr\!-\!CO\end{matrix}\!\!>\!O$, F. 183°, dem Zersetzungsproduct des α,γ-Dibromacetessigesters (S. 443) durch Hitze. **Dibromtetronsäure** $\begin{matrix}CO.CH_2\\ CBr_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, weisse leicht lösliche Tafeln, wird aus Bromtetronsäure und Brom erhalten und zersetzt sich allmählich unter CO_2-Entwicklung in Tribrommethylketol $CBr_3.CO.CH_2.OH$, Zersetzungspunkt 174°, und Bromtetronsäure.

Tetrinsäure, α-*Methyltetronsäure* $\begin{matrix} C(OH).CH_2 \\ CH_3\ddot{C}\text{———}CO \end{matrix}\!\!>O$, F. 189°, kocht unter theilweiser Zersetzung bei 292°, bildet sich aus γ-Brommethylacetessigester beim Erhitzen oder beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge. Mit Wasser auf 200° erhitzt zerfällt die Tetrinsäure in Aethylketol (S. 367) und CO_2, mit Barytwasser gekocht in Glycolsäure und Propionsäure, mit Chromsäure oxydirt in Diacetyl und CO_2 (A. **288**, 1).

Pentinsäure, α-*Aethyltetronsäure*, F. 128°. **Hexinsäure**, α-*Propyltetronsäure*, F. 126°. **Heptinsäure**, α-*Isobutyltetronsäure*, F. 150°.

In der Tetronsäure ist die tertiäre Methingruppe — bez. in der desmotropen Diketonform (s. Formel I S. 568) die Methylengruppe — durch Reactionsfähigkeit ausgezeichnet:

Mit Jod liefert sie glatt Jodtetronsäure, mit rauchender Schwefelsäure Tetronsulfonsäure. Mit salpetriger Säure gibt sie Oximidotetronsäure, *Oximidoketobutyrolacton* $(C_4H_2O_3)$:NOH, F. 136° u. Z., die durch Oxydation Nitrotetronsäure $(C_4H_2O_3)$:NOOH, F. 195° u. Z., liefert, welche auch aus der Tetronsäure unmittelbar mit Salpetersäure entsteht. Die durch Reduction der Nitrotetronsäure gebildete Amidotetronsäure gibt mit salpetriger Säure (1) Diazotetronsäureanhydrid, F. 93°, die gegen Säuren beständig, durch Alkalien unter N_2-Entwickelung (2) zu Glycologlycolsäure, F. 100° (S. 393), gespalten wird:

$$O\!<\!\begin{matrix} CH_2.C(OH) \\ CO.\ddot{C}(NH_2) \end{matrix} \xrightarrow{(1)} O\!<\!\begin{matrix} CH_2.C\text{—}O \\ CO.\ddot{C}\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!N \xrightarrow{(2)} O\!<\!\begin{matrix} CH_2.COOH \\ CO.CH_2OH. \end{matrix}$$

Mit Diazobenzolsalzen liefert die Tetronsäure Diketobutyrolactonphenylhydrazon $(C_4H_2O_3)$:$NNHC_6H_5$, das durch Alkalien zu Salzen der Benzolazotetronsäure isomerisirt wird; die α-Methyltetronsäure wird durch Diazobenzolsalze unter Ringspaltung sogleich in Glycolylbrenztraubensäurephenylhydrazon $O\!<\!\begin{matrix} CH_2COOH \\ CO\ C(CH_3):NNHC_6H_5 \end{matrix}$ umgewandelt. — Mit Aldehyden und Ketonen vereinigen sich 2 Mol. Tetronsäure äusserst leicht zu Alkylidenbistetronsäuren $(C_4H_3O_3)_2CRR_1$, Substanzen, aus denen durch weitere Condensationen eine Reihe interessanter cyclischer Condensationsproducte erhalten wurden, die z. Th. erst später (Bd. II) abgehandelt werden (A. **312**, 119; **322**, 351).

10. Oxyketoncarbonsäuren.

Oxybrenztraubensäure [*Propanolonsäure*] $CH_2OH.CO.CO_2H$, entsteht aus Collodiumwolle mit Natronlauge (B. **24**, 401; C. 1900 I, 328). **Tribrommethylketol** $CH_2OH.CO.CBr_3$ siehe bei Tetronsäure S. 568.

Aethoxylacetessigester $C_2H_5.O.CH_2COCH_2COOC_2H_5$ oder $CH_3.CO.CH(OC_2H_5).CO_2C_2H_5$, Kp.$_{14}$ 105°, aus Aethoxylchloracetessigester, dem Condensationsproduct von Chloressigester und Na durch Reduction (A. **269**, 15).

γ-**Methoxyldimethylacetessigester** $CH_3O.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, F. 70°, Kp. 241°, aus γ-Bromdimethylacetessigester mit methylalkoholischem Natriummethylat (B. **30**, 856).

Abkömmlinge der α-Oxy-β-oxobuttersäure sind das **Nitromethylisoxazolon** $\begin{matrix} N\text{———}O \\ CH_3.\ddot{C}CH(NO_2).\dot{C}O \end{matrix}$, Zersetzungspunkt 123°, das Oxydationsproduct des Oximidomethylisoxazolons mit Salpetersäure (B. **28**, 2093); der α-**Amidoacetessigester** $CH_3.CO.CH.NH_2.CO_2C_2H_5$, der aus Isonitrosoacetessigester durch

Reduction mit Zinnchlorür entsteht (B. **27**, 1142), und der nur in Form seines Natriumsalzes bekannt gewordene **α-Isonitraminacetessigester** $CH_3.CO.CNa(N_2O_2Na).CO_2C_2H_5$ (S. 440); vgl. auch Isonitraminessigsäure S. 421.

α-Hydroxylaevulinsäure $CH_3CO.CH_2CH(OH)CO_2H$, F. 103°, **β-Hydroxylaevulinsäure** $CH_3CO.CH(OH).CH_2CO_2H$, Oel, entstehen aus den entsprechenden Bromlaevulinsäuren (A. **264**, 259). Als Orthotrichlorid der ersteren Säure ist das Chloralaceton S. 367 aufzufassen.

Ketooxystearinsäure $CH_3[CH_2]_5CH(OH).CH_2.CH_2CO[CH_2]_7CO_2H$ s. Ricinusölsäure S. 330.

Oxyolefinketoncarbonsäuren: Oxymethylenacetessigester $HO.CH{=}C{<}^{CO_2C_2H_5}_{COCH_3}$, Kp.$_{21}$ 95°, entsteht mit Wasser aus **Aethoxymethylenacetessigester** $C_2H_5O.CH{=}C{<}^{CH_2C_2H_5}_{COCH_2}$, Kp.$_{15}$ 150°, dem Einwirkungsproduct von Orthoameisenester auf Acetessigester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (B. **26**, 2730). Der Oxymethylenacetessigester ist eine starke Säure (s. Oxymethylenacetylaceton S. 563), leicht löslich in Alkaliacetaten, unlöslich in Wasser. Kupfersalz, F. 156°. Aethoxymethylenacetessigester gibt mit Ammoniak **Amidomethylenacetessigester** $(C_6H_8O_3){=}CH.NH_2$, F. 55°, und verbindet sich mit Acetessigester zu **Methenylbisacetessigester** $(C_6H_8O_3){:}CH.(C_6H_9O_3)$, F. 96°. Der letztere wird von Ammoniak in Lutidindicarbonsäureester (Bd. II), von Natriumaethylat in m-Oxyuvitinsäure verwandelt (L. Claisen, A. **297**, 1).

α-Mesityloxydoxalsäure siehe Olefindiketoncarbonsäuren S. 572. Vielleicht gehört auch die Acetylbrenztraubensäure (S. 571) hierher.

11. Aldehydoketoncarbonsäuren.

Glyoxylcarbonsäure $CHO.CO.CO_2H$ scheint sich bei der Oxydation von Weinsäure mittelst Chlor bei Gegenwart von Ferrosalzen, sowie aus Dioxymaleïnsäure (s. d.) mit Ferrisulfat zu bilden (C. 1902 I, 857, 978). Als Diureïd dieses *Halbaldehyds der Mesoxalsäure* kann man die *Harnsäure* (S. 603) auffassen. Das Dioxim der Glyoxylcarbonsäure: die **Diisonitrosopropionsäure** $HO.N{:}CH.C{:}N(OH).CO_2H$, wird auch aus Dibrombrenztraubensäure erhalten und ist in zwei Modificationen bekannt, die eine schmilzt bei 143°, die andere bei 172° (B. **25**, 909). Das Anhydrid dieser Dioxime, die **Furazancarbonsäure** $O{<}^{N:C.CO_2H}_{N:CH}$, F. 107°, entsteht durch Oxydation der Furazanpropionsäure (s. w. u.) mit MnO_4K. Mit Natronlauge lagert sie sich in Cyanoximidoessigsäure (S. 589) um (A. **260**, 79; B. **24**, 1167). Das Osazon der Glyoxylcarbonsäure $CH(NNHC_6H_5)C(NNHC_6H_5)COOH$ schmilzt bei 223°.

Abkömmlinge einer Aldehydoketoncarbonsäure $CHO.CH_2CO.CO_2H$ oder einer ungesättigten Oxyaldehydsäure $CHO.CH{=}C(OH)CO_2H$, sind wahrscheinlich die **Mucooxychlorsäure** und die **Mucooxybromsäure** (Am. **9**, 148, 160).

Glyoxylpropionsäure $HCO.CO.CH_2CH_2CO_2H$ entsteht aus **βδ-Dibromlaevulinsäure** beim Kochen mit Wasser neben Diacetyl und bildet einen gelben Firniss. Sie liefert bei der Oxydation Bernsteinsäure. Ihr Oxim ist die **γδ-Dioximidovaleriansäure** $HC{:}N(OH).C{:}N(OH).CH_2CH_2.CO_2H$, F. 136°, die durch concentrirte SO_4H_2 in ihr Anhydrid, die **Furazanpropionsäure** $O{<}^{N:C.CH_2CH_2CO_2H}_{N:CH}$, F. 86°, übergeht. Die Furazanpropionsäure verwandelt sich mit Natronlauge in *Cyanoximidobuttersäure* (S. 593), mit Kaliumpermanganat in *Furazancarbonsäure* (s. o.).

Glyoxylisobuttersäure $CHO.CO.C(CH_3)_2COOH$, F. 138°, entsteht aus dem isomeren **Dioxyacetyldimethylessigsäurelacton** $(HO)CH.CO.C(CH_3)_2COO$, F. 168°, durch Lösen in Sodalösung und Abscheiden mit Salzsäure. Das Lacton wurde aus dem γ-Methoxyldimethylacetessigester (S. 569) durch Behandeln mit Brom und durch Zersetzen des Monobromsubstitutionsproductes mit Wasser erhalten (B. **30**, 856).

12. Diketoncarbonsäuren.

Paraffindiketoncarbonsäuren. **αβ-Diketo-** oder **αβ-Dioxobuttersäure**, *Acetylglyoxylsäure* $CH_3.CO.CO_2H$. Von dieser in freiem Zustande nicht bekannten Säure leiten sich 2 Oxime ab: **Isonitrosoacetessigester** $CH_3.CO.C:N(OH)CO_2C_2H_5$, F. 53°, entsteht aus Acetessigester und Acetmalonsäureester mit salpetriger Säure (B. **20**, 1327). Ueber einen isomeren Isonitrosoacetessigester s. B. **28**, 2676; **29**, R. 997. **αβ-Diisonitroso-** oder **Dioximidobuttersäureester** $CH_3.C:N(OH).C:N(OH)CO_2C_2H_5$, zersetzt sich bei 152°, entsteht aus dem Isonitrosoacetessigester mit NH_2OH (B. **25**, 2552). Die freie Säure, in 2 Modificationen bekannt, bildet mit Salzsäure ein lactonartiges Anhydrid das **Oximidomethylisoxazolon** $CH_3.C.C:N(OH).CO$ (N———O). **Peroxyddiisonitrosobuttersäure** $CH_3.C(N.O.O.N).C.CO_2H$, F. 92°, entsteht durch Oxydation von diisonitrosobuttersaurem Silber mit Salpetersäure (B. **28**, 2683). — **Phenylhydrazonacetylglyoxylsäureester** $C_6H_5.NH.N:C(CO_2C_2H_5).CO.CH_3$, F. 154°, entsteht durch Umsetzung von Natriumacetessigester mit Diazobenzolsalzen. **Osazonacetylglyoxylsäure** $C_6H_5NH.N:C(CO_2H).C(CH_3):N.NHC_6H_5$, F. 209°, entsteht aus Phenylhydrazonacetylglyoxylsäure mit Phenylhydrazin in Alkohol (A. **247**, 205).

***βγ*-Diketo-** oder ***βγ*-Dioxovaleriansäure** $CH_3.CO.CO.CH_2CO_2H$. Auf diese ebenfalls nicht in freiem Zustand bekannte Säure ist die ***β*-Isonitrosolaevulinsäure** $CH_3.CO.C:N(OH).CH_2CO_2H$ zurückzuführen, die aus Acetbernsteinsäureester (S. 592) entsteht und bei 119° unt. Zers. in CO_2 und Methyl-*β*-oximidoaethylketon schmilzt (S. 379).

α-Diketoncarbonsäuren sind die bereits früher (S. 332) erwähnten Säuren: **Stearoxylsäure, Behenoxylsäure** vgl. B. **29**, 810.

Acetylbrenztraubensäure-, *Acetonoxalsäure-*, ***αγ-Diketo-*** oder ***αγ-Dioxovaleriansäureester*** $CH_3CO.CH_2CO.CO_2C_2H_5$, entsteht aus Aceton und Oxalester mit Natriumaethylatlösung. Er wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt. Die aus dem Ester abgeschiedene freie Säure geht durch Condensation in symm. Oxytoluylsäure $CO_2H[1]C_6H_3[3,5](OH)CH_3$ über (B. **22**, 3271). Der Acetonoxalester liefert mit Phenylhydrazin den entsprechenden bei 133° schmelzenden Phenylpyrazolcarbonsäureester (A. **278**, 278).

Gegen Chloral verhält sich Acetylbrenztraubensäure wie eine α-Oxysäure, indem sie **Acetylbrenztraubensäurechloralid** $CH_3.CO.CH:C<^{COO}_{O\,-}>CH.CCl_3$, F. 137°, bildet (B. **31**, 1305).

Wie das Aceton reagiren auch andere Ketone, wie Isobutyryl- und Butyrylmethylketon mit Oxalester und Natriumalkoholat unter Bildung von **Isobutyrylbrenztraubensäureester** $(CH_3)_2CHCOCH_2COCO_2C_2H_5$ und **Butyrylbrenztraubensäureester** $CH_3CH_2CH_2COCH_2COCO_2C_2H_5$ (C. 1902 II, 189).

Wie durch Alkyle, so kann der Wasserstoff in den Acetessigestern auch durch Säureradicale ersetzt werden (vgl. S. 441), indem man auf die in Aether suspendirten Na-Verbindungen Säurechloride einwirken lässt. Mit Acetylchlorid (B. **17**, R. 604) entsteht:

α-Acetylacetessigester, *Diacetylessigester* $(CH_3CO)_2CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{30}$ 123°. Der Ester bildet sich auch durch Umlagerung des isomeren β-Acetoxycrotonsäureesters mittelst CO_3K_2 oder durch Erhitzen (S. 441). Er entsteht ferner durch Einwirkung von Alkohol auf das Reactionsproduct von $AlCl_3$ und Acetylchlorid: $(CH_3CO)_2CH.CCl_2OAlCl_2$ (S. 375) (Gustavson, B. **21**, R. 252). Der Diacetessigester bildet wie der Acetessigester Metallsalze, wird aber durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Essigsäure und Acetessigester zerlegt, durch Natriumaethylat wird die Acetylgruppe verdrängt unter Bildung von Essigester und Natriumacetessigester. Mit Pyridin und Acetylchlorid bildet er ein O-Acetat $CH_3C(OCOCH_3):C(COCH_3)CO_2C_2H_5$, Kp.$_{10}$ 143° (B. **33**, 1245). **Cyanacetylaceton** s. Acetylaceton S. 375. **Methyl-diacetessigester, Aethyl-diacetessigester** sind nur unter vermindertem Druck unzersetzt flüchtig. **Acetylisobutyrylessigester** $CH_3COCH[COCH(CH_3)_2].CO_2C_2H_5$, Kp.$_{15}$ 114°, s. C. 1900 II, 317; 1901 II, 464). Höhere homologe Diacidylessigester s. C. 1902 II. 511; durch Einwirkung von Jodalkylen und Natriumalkoholat werden diese Ester gespalten.

γ-Acetylacetessigsäure, *Triacetsäure* entsteht in Form ihres Lactons $CH_3\dot{C}{=}CH.CO.CH_2\dot{CO}$ durch Erhitzen von Dehydracetsäure (s. d.) mit Schwefelsäure (B. **24**, R. 857).

γ-Acetyldimethylacetessigsäuremethylester, *α-Dimethyltriacetsäureester* $CH_3CO.CH_2.COC(CH_3)_2CO_2CH_3$ entsteht aus Dimethylacetessigsäuremethylester mit Natrium bei 115—125° (B. **31**, 1339) neben Isobuttersäureester. Ebenso entsteht aus Diaethylacetessigester mit Natriumaethylat: **γ-Acetyl-α-diaethylacetessigester** (B. **33**, 2683).

Acetonyl-acetessigester α,β-*Diacetpropionsäureester* $CH_3.CO.CH_2$ $CH{<}^{CO_2.C_2H_5}_{CO.CH_3}$, aus Chloraceton $CH_3.CO.CH_2Cl$ und Natriumacetessigester: mit rauchender Salzsäure bildet er Pyrotritarsäureester (B. **17**, 2759). Durch Erhitzen mit Wasser auf 160° entsteht aus dem Ester Acetonylaceton (S. 376).

ββ-Diacetpropionsäureester $(CH_3CO)_2CHCH_2CO_2C_2H_5$, Kp.$_{24}$ 147°, **ββ-Diacetisobuttersäureester** $(CH_3CO)_2CHCH(CH_3)CO_2C_2H_5$, Kp.$_{33}$ 150°, **γγ-Diacetbuttersäuremethylester** $(CH_3CO)_2CHCH_2CH_2CO_2CH_3$, Kp.$_{24}$ 161°, wurden aus Acetylacetonnatrium mit bez. Chloressigester, α-Brompropionsäureester. β-Brompropionsäureester aufgebaut. Durch Natriumalkoholat wird der Diacetpropionsäureester in Essigester und Laevulinsäureester, durch $NaOC_2H_5$ und JCH_3 in Essigester und β-Methyllaevulinsäureester gespalten. Aehnliche Spaltungen erleidet auch der Diacetbuttersäureester (C. 1902 II, 345).

Acetonyllaevulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$, F. 75°, aus Furfuraceton (B. II) durch Erhitzen mit Salzsäure (B. **32**, 1176).

Olefindiketoncarbonsäuren. β-Mesityloxydoxalsäure $CH_3{>}^{CH_3}_{CH_3}C{=}CH.CO.CH_2.CO.CO_2H$ schmilzt bei 166° unt. Zers. und wird mit wässeriger Kalilauge aus ihrem **Aethylester**, F. 59°, Kp.$_{11}$ 143°, oder **Methylester**, F. 67°, erhalten. Lässt man Natrium in Aether auf aequimoleculare Mengen Mesityloxyd und Oxalester einwirken, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt, so erhält man ein Gemisch von α- und β-Mesityloxydoxalsäure-

ester, das sich durch Natriumcarbonatlösung trennen lässt, worin nur der α-Aether löslich ist. Letzterer färbt sich mit Eisenchlorid blutroth.

α-**Mesityloxydoxalsäure** $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH.CO.CH=C(OH).CO_2H$, F. 92°, entsteht mit Kalilauge aus ihrem **Aethylester**, F. 21° (A. **291**, 111, 137).

13. Monoxydicarbonsäuren.

A. **Monoxyparaffindicarbonsäuren** $C_nH_{2n-1}(OH)(CO_2H)_2$.

Es sind zahlreiche gesättigte Monoxydicarbonsäuren bekannt: der Malonsäuregruppe entspricht die *Oxymalonsregruppe*, der Aethylenbernsteinsäuregruppe entspricht die *Oxybernsteinsäuregruppe*, der Glutarsäuregruppe entspricht die *Oxyglutarsäuregruppe* u. s. w.

Schon an dieser Stelle soll hervorgehoben werden, dass unter diesen Säuren sich zahlreiche Vertreter befinden, bei denen die alkoholische Hydroxylgruppe sich in γ-Stellung zu einer Carboxylgruppe befindet. Diese Säuren haben die Eigenschaft, bei der Abscheidung aus ihren Salzen leicht Wasser abzuspalten und in Lactonsäuren überzugehen. Man führt im Allgemeinen die alkoholische Hydroxylgruppe geradeso in zweibasische Säuren ein, als in einbasische. Bemerkenswerth ist die Reaction, die zu den sog. alkylirten Paraconsäuren (S. 581) führt, eine Condensationsreaction zwischen Aldehyden und Bernsteinsäure oder Monalkylbernsteinsäuren (S. 519).

Oxymalonsäuregruppe.

Tartronsäure, *Oxymalonsäure* [*Propanoldisäure*] $CH(OH)(CO\,OH)_2$ entsteht 1. Durch Oxydation von Glycerin mit MnO_4K (in geringer Menge); 2. aus Chlor- und Brommalonsäure mittelst Silberoxyd, oder beim Verseifen der Ester derselben mittelst Alkalien; 3. aus Trichlormilchsäure (S. 395) mit Alkalien (Darst. B. **18**, 754, 2852); 4. aus Dibrombrenztraubensäure (S. 432) mit Barytwasser; 5. aus Mesoxalsäure (S. 587) mittelst Natriumamalgam: 6. kernsynthetisch: aus Glyoxylsäure (S. 425) durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure (B. **14**, 729); 7. durch freiwillige Spaltung aus Nitroweinsäure und aus Dioxyweinsäure.

Von der Bildung der Säure aus Nitroweinsäure, welchen Vorgang Dessaignes 1854 entdeckte, ist der Name Tartronsäure abgeleitet.

Die Tartronsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, schwer löslich in Aether, und krystallisirt in grossen Prismen. In reinem Zustande schmilzt sie erst bei 184°, indem sie in CO_2 und Polyglycolid $(C_2H_2O_2)x$ zerfällt (S. 394) (B. **18**, 756).

Das **Calciumsalz** $C_3H_2O_5Ca$ und das **Baryumsalz** $C_3H_2O_5Ba+2H_2O$ sind in Wasser sehr schwer löslich und werden als krystallinische Niederschläge

gefällt. Der **Aethylester** $CH(OH)(CO_2C_2H_5)_2$ ist eine bei 222—225° kochende Flüssigkeit (B. **18**, 2853). **Aethoxylmalonsäure** $C_2H_5O.CH(CO_2H)_2$, F. 124°. Ihr Aethylester entsteht aus Aethoxyloxalessigester (s. d.). **Acetat** $CH_3CO.OCH(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{60}$ 158—163° (B. **24**, 2997). Als Abkömmlinge der Tartronsäure können ferner Chloral- und Bromalcyanhydrin (S. 406) und Trichlormilchsäure (S. 395) aufgefasst werden. Siehe auch Chlor- und Brommalonsäureester S. 515.

Nitromalonsäureester $NO_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{10}$ 127°, und **Nitromalonamid** $NO_2CH(CONH_2)_2$ aus Malonester bez. Malonamid mit Salpetersäure (C. 1901 I, 1196; 1902 I, 1198). **Dimethylnitromalonamid** $NO_2.CH(CO.NHCH_3)_2$, F. 156° (B. **28**, R. 912). Die **Fulminursäure** ist ebenfalls ein Nitromalonsäureabkömmling s. S. 275.

Amidomalonsäure $NH_2.CH(CO_2H)_2$, F. 109° u. Z., glänzende Prismen, entsteht durch Reduction von Isonitrosomalonsäure (S. 589), sowie aus Chlormalonsäure mit NH_3 (B. **85**, 2550). Sie zerfällt beim Erwärmen der wässerigen Lösung in CO_2 und Glycin (S. 411). Ihr **Amid** $NH_2.CH(CONH_2)_2$, Krystallwarzen, entsteht aus Chlormalonsäureester mit alkoh. NH_3 bei 130°, neben **Imidomalonylamid** $NH[CH(CONH_2)_2]_2$ (B. **15**, 607). Ihr **Nitril** $NH_2.CH(CN)_2$ ist ein Polymerisationsproduct der Blausäure (S. 265). **Anilidomalonsäure** $C_6H_5NH.CH(CO_2H)_2$, F. 121° (C. 1897 II, 568; 1898 I, 829); über die Condensation des Esters dieser Säure zu Indoxylsäureester bez. *Indigo* s. Bd. II.

Alkyltartronsäuren. **Methyltartronsäure,** *Isoäpfelsäure, α-Oxyisobernsteinsäure* $CH_3C(OH)(CO_2H)_2$ entsteht 1. aus Bromisobernsteinsäure mit Silberoxyd; 2. aus Brenztraubensäure mittelst CNH (C. 1899 I, 1206); 3. aus Diacetylcyanid (S. 433) mit rauchender Salzsäure (B. **26**, R. 7; **27**, R. 510). Sie zerfällt beim Erhitzen auf 140° in CO_2 und Milchsäure. **Aethyltartronsäure** $C_2H_5C(OH)(CO_2H)_2$ entsteht 1. aus Aethylchlormalonsäureester mit Barytwasser (S. 517); 2. aus Dipropionylcyanid (S. 433); 3. aus Natriumacettartronsäureester mit C_2H_5J (B. **24**, 2999). Sie schmilzt bei 98° und zerfällt höher erhitzt in CO_2 und α-Oxybuttersäure. **Propyltartronsäure** $CH_3.CH_2.CH_2C(OH)(CO_2H)_2 + H_2O$, F. 52—56°, und **Isopropyltartronsäure,** Zersetzungspunkt 149°, entstehen aus Dibutyryl- und Diisobutyryldicyanid (S. 433) durch Verseifung (B. **28**, R. 295).

α-Amidoisobernsteinsäure $CH_3.C(NH_2)(COOH)_2$, aus Brenztraubensäure (S. 431) mit CNH und alkoholischem NH_3 (B. **20**, R. 507).

***β*-Oxyisobernsteinsäure** $CH_2OH.CH(CO_2H)_2$. Ihr **Aethylaether** $C_2H_5OCH_2.CH(CO_2H)_2$ ist aus Methylenmalonsäureester (S. 535) mit alkoholischem Kali erhalten worden (B. **28**, R. 194).

***γ*-Oxyalkylmalonsäuren.** Die folgenden *γ*-Oxymalonsäuren sind nur in Form von Alkali- oder Erdalkalisalzen bekannt, die aus den entsprechenden *γ*-Lactoncarbonsäuren durch Behandeln mit Alkali- oder Erdalkalilaugen erhalten werden. Aus diesen Salzen entstehen leicht die *γ*-Lactoncarbonsäuren zurück; die Salze der letzteren entstehen aus den Säuren mit Carbonaten.

Butyrolacton-α-carbonsäure $\begin{matrix}CH_2CH_2CHCO_2H\\ \dot{O}\text{———}\dot{C}O\end{matrix}$ entsteht aus *Bromaethylmalonsäure* $BrCH_2CH_2CH(CO_2H)_2$, F. 117°, dem Bromwasserstoffadditionsproduct von Vinaconsäure oder *Trimethylen-11-dicarbonsäure* (s. d.) beim Erhitzen mit Wasser, ferner aus der letzteren beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (A. **227**, 13). Auf 120° erhitzt, zerfällt die Butyrolactoncarbonsäure in CO_2 und Butyrolacton (S. 401).

Der Aethylester der Butyrolacton-α-carbonsäure $Kp._{25}$ 175°, entsteht

durch Vereinigung von Aethylenoxyd mit Natriummalonsäureester, indem der zunächst entstehende *Oxaethylmalonsäureester* sogleich unter Lactonbildung Alkohol verliert. Mit Ammoniak liefert der Lactonester: **Oxaethylmalonamid** $HOCH_2CH_2CH(CONH_2)_2$, F. 150° (B. **34**, 1976). Phenylaether der **Oxaethylmalonsäure** $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH<\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$, F. 142° (B. **29**, R. 286).

α-Methylbutyrolacton-α-carbonsäure $\begin{matrix}CH_2.CH_2.C(CH_3).CO_2H\\O\text{———}CO\end{matrix}$, F. 98°, entsteht aus Bromaethylisobernsteinsäureester, dem Reactionsproduct von Aethylenbromid und Natriumisobernsteinsäureester, mit Barytwasser und Ansäuern (A. **294**, 89).

α-Carbovalerolactoncarbonsäure, *γ - Methylbutyrolacton - α - carbonsäure* $\begin{matrix}CH_3.CHCH_2.CHCO_2H\\O\text{———}CO\end{matrix}$ entsteht aus Allylmalonsäure (S. 535) mit HBr und zerfällt bei 200° in CO_2 und γ-Valerolacton (S. 401).

Oxybernsteinsäuregruppe.

Aepfelsäure, Oxyaethylenbernsteinsäure (*Acidum malicum*) [*Butanoldisäure*] $\begin{matrix}HO.*CH.CO_2H\\CH_2.CO_2H\end{matrix}$. Da die Aepfelsäure ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann sie in drei Modificationen auftreten; 1. in einer rechtsdrehenden, 2. in einer linksdrehenden, 3. in einer inactiven [d + l] Modification, der Verbindung gleicher Molecüle der rechts- und der linksdrehenden Modification (S. 39).

In vielen Pflanzensäften findet sich die linksdrehende Modification in freiem Zustand oder in Form von Salzen, sie wird daher häufig auch als *gewöhnliche* Aepfelsäure bezeichnet. Frei kommt sie in den unreifen Aepfeln, Weintrauben, Stachelbeeren u. a., sowie in den Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia*, in den Beeren des Sauerdorns, *Berberis vulgaris* und des Sanddorns *Hippophaë rhamnoïdes* (B. **32**, 3351), vor. Aus den beiden letztgenannten Früchten wird die Aepfelsäure dargestellt mit Hülfe ihrer Calciumsalze (A. **38**, 257; B. **3**, 966). Saures äpfelsaures Calcium ist in den Blättern des Tabaks, saures äpfelsaures Kalium in den Blättern und Stengeln des Rhabarbers (C. 1902 I, 1399) enthalten. Ueber Crassulaceen-Aepfelsäure vgl. B. **31**, 1432.

Geschichte. Die gewöhnliche Aepfelsäure wurde 1785 in den unreifen Stachelbeeren von Scheele entdeckt. Ihre Zusammensetzung ermittelte Liebig 1832. Die inactive Aepfelsäure erhielt Pasteur 1852 aus inactiver Asparaginsäure, 1861 Kekulé aus Brombernsteinsäure. Die Rechtsäpfelsäure gewann Bremer zuerst durch Reduction der Rechtsweinsäure.

Bildungsweisen der optisch inactiven oder [d + l]-Aepfelsäure, F. 130° (B. **29**, 1698):

1. Aus links- und rechtsäpfelsaurem Monoammoniumsalz.
2. Aus Fumarsäure durch Erhitzen mit Wasser auf 150—200°.

3. Aus Fumarsäure oder Maleïnsäure durch Erhitzen mit Natronlauge auf 100° (B. **18**, 2713).
4. Aus Monobrombernsteinsäure mit Silberoxyd und Wasser, mit Wasser allein, verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge bei 100° (B. **24**, R. 970).
5. Aus inactiver Asparaginsäure mit N_2O_3.
6. Aus Traubensäure durch Reduction mit Jodwasserstoff.
7. Aus Oxalessigester durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. **24**, 3417; **25**, 2448).
8. Durch Einwirkung von Alkalilauge auf das Umsetzungsproduct von CNK und β-Dichlorpropionsäureester.
9. Beim Verseifen von Chloraethantricarbonsäureester.
10. Aus γ-Trichlor-β-oxybuttersäure $CCl_3.CH(OH).CH_2.CO_2H$, dem Einwirkungsproduct von Eisessig auf Chloral und Malonsäure mit Alkalilauge (B. **25**, 794).

Die Identität der Säuren 1 bis 6 ist mittelst des gut krystallisirenden inactiven Monoammoniummalates $C_4H_5O_5NH_4 + H_2O$ nachgewiesen (B. 18. 1949, 2170).

Bildungsweisen der Linksäpfelsäure und der Rechtsäpfelsäure: Beide Säuren wurden durch Spaltung der durch Reduction der Traubensäure dargestellten inactiven Aepfelsäure mit Hülfe der Cinchoninsalze erhalten (B. **18**, 351; **18**, R. 537). Die Rechtsäpfelsäure wurde ferner durch Reduction der gewöhnlichen oder Rechtsweinsäure mit Jodwasserstoff und aus Rechts-Asparaginsäure mit salpetriger Säure gewonnen, während aus l-Asparagin und l-Asparaginsäure gewöhnliche oder l-Aepfelsäure entsteht (B. **28**, 2772). Die beiden optisch-activen Aepfelsäuren lassen sich durch Behandeln der aus ihnen mit PCl_5 entstehenden Chlorbernsteinsäuren mit feuchtem Silberoxyd in einander überführen (Walden, B. **29**, 133).

Eigenschaften. Die gewöhnliche Aepfelsäure bildet zerfliessliche, aus feinen Nadeln bestehende Krystalldrusen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether lösen und gegen 100° schmelzen.

Verhalten. Zu den nachfolgenden Reactionen hat stets die natürliche Aepfelsäure gedient. 1. Beim Erhitzen der Aepfelsäure auf 100° entstehen Anhydrosäuren (B. **32**, 2706), bei 140—150° entsteht vorzugsweise Fumarsäure, bei raschem Erhitzen auf 180° zersetzt sie sich in Wasser, Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid (S. 536, 537); auch bei längerem Kochen mit Natronlauge wird die Aepfelsäure z. Th. in Fumarsäure übergeführt (B. **32**, 1452). 2. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder durch H_2O_2 bei Gegenwart von Ferrosalzen wird die Aepfelsäure zu Oxalessigsäure (S. 590) oxydirt. 3. Durch Reduction geht die Aepfelsäure in Bernsteinsäure über. Es geschieht das bei der Gährung des Kalk-

salzes durch Hefe, der freien Säure durch den *Bac. aërogenes* (B. **32**, 1915) und beim Erwärmen der Säure mit HJ-Säure auf 130° (S. 518). 4. Beim Erwärmen mit HBr-Säure entsteht Brombernsteinsäure. Durch Behandlung von l-Aepfelsäure mit PCl_5 bei gewöhnlicher Temperatur entsteht d-Chlorbernsteinsäure, die durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd in d-Aepfelsäure übergeht (S. 526). 5. Beim Erhitzen der Aepfelsäure für sich oder mit Schwefelsäure oder Zinkchlorid entsteht Cumalinsäure (S. 586). 6. Beim Erhitzen von Aepfelsäure mit Phenolen und Schwefelsäure entstehen Cumarine, indem wahrscheinlich aus der Aepfelsäure zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure $CHO.CH_2.CO_2H$ gebildet wird, der sich mit den Phenolen condensirt (B. **17**, 1646).

Inactive äpfelsaure Salze und Ester: **Monoammoniummalat** $C_4H_5O_5NH_4 + H_2O$ (B. **18**, 1949, 2170). Ueber die Spaltung in die optisch activen Komponenten s. B. **31**, 528. **Inact. Aepfelsäurediaethylester** $C_2H_3(OH)(CO_2C_2H_5)_2$, Kp. 255° (B. **25**, 2448).

l-Aepfelsaure Salze, Malate (C. 1899 I, 1152): **Monoammoniummalat** $C_4H_5O_5NH_4$ geht beim Erhitzen in das sog. *Fumarimid* über (A. **289**, 159 Anm.). **Neutrales Calciummalat** $C_4H_4O_5Ca + H_2O$, krystallinisches, schwer lösliches Pulver. **Saures Salz** $(C_4H_5O_5)_2Ca + 6H_2O$, in warmem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösliche Krystalle (B. **19**, R. 679).

l-Aepfelsäureaether und Ester: Die Dialkylester entstehen aus Aepfelsäure, Alkoholen und Salzsäure, destilliren unzersetzt u. gew. Druck (Z. physik. Ch. **16**, 494) liefern aber bei langsamem Erhitzen Fumarsäureester (B. **18**, 1952), bei Behandlung mit PCl_5 und PBr_5 in Chloroform d-Chlor- und d-Brombernsteinsäureester (S. 526). Versucht man die Aepfelsäureester aus dem Silbersalz darzustellen, so wird auch der Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls zum Theil durch Alkoholradicale ersetzt (C. 1899 I, 779).

Von zahlreichen l-Aepfelsäureestern ist das opt. Drehungsvermögen bestimmt worden. Die Ester sind linksdrehend (B. **28**, R. 725; **29**, R. 164; C. 1897 I, 88):

l-Aepfelsäuremethylester,	$Kp._{12}$ 122°;	$[\alpha]_D = -6{,}88$,	$[M]_D = 11{,}15$
l-Aepfelsäureaethylester,	$Kp._{12}$ 129°;	$[\alpha]_D = -10{,}64$,	$[M]_D = 20{,}22$
l-Aepfelsäure-n-propylester	$Kp._{12}$ 150°;	$[\alpha]_D = -11{,}60$,	$[M]_D = 25{,}29$
l-Aepfelsäure-n-butylester,	$Kp._{12}$ 170°;	$[\alpha]_D = -10{,}72$,	$[M]_D = 26{,}38$

Triaethylester $C_2H_5O.C_2H_3(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{15}$ 119° (B. **13**, 1394).

Acetyläpfelsäure $CH_3CO.OC_2H_3(CO_2H)_2$, F. 132°. **Acetyläpfelsäuredimethylester** $CH_3CO.OC_2H_3(CO_2CH_3)_2$ liefert bei langsamer Destillation unter gewöhnlichem Druck Fumarsäuredimethylester. **Acetyläpfelsäureanhydrid** $CH_3CO.OC_2H_3(C_2O_3)$, F. 53—54°, $Kp._{14}$ 161°, zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleïnsäureanhydrid und Essigsäure (A. **254**, 166).

Acetyl-l-äpfelsäuremethylester	$Kp._{12}$ 132°;	$[\alpha]_D = -22{,}86$,	$[M]_D = -46{,}64$
Acetyl-l-äpfelsäureaethylester	$Kp._{12}$ 141°;	$[\alpha]_D = -22{,}60$,	$[M]_D = -52{,}43$
Propionyl-l-äpfelsremethylester	$Kp._{14}$ 142°;	$[\alpha]_D = -23{,}08$,	$[M]_D = -50{,}31$

Ueber die homologe Reihe der Acidyl-l-äpfelsäureaethylester und deren moleculares Drehungsvermögen s. Z. physik. Ch. **36**, 129.

Amide der Aepfelsäuren: α- und β-**Malaminsäuren** $H_2NCO.CH(OH)CH_2.COOH$ und $HOCO.CH(OH)CH_2.CONH_2$, bez. deren Ester ent-

stehen einerseits aus den Aepfelsäureestern mit alkohol. NH_3, andrerseits aus Brombernsteinsäure mit Ammoniak. **Malamid** $HO.C_2H_3(CONH_2)_2$ aus den Estern der Malaminsäuren, sowie auch aus den Aepfelsäureestern mit NH_3 (C. 1900 II, 1009).

Sulfobernsteinsäure $(SO_3H)C_2H_3(COOH)_2$ aus Bernsteinsäure mit SO_3 (A. **157**, 20).

l-**Chloräpfelsäureaethylester**, $Kp._{15}$ 162—165° und l-**Bromäpfelsäureaethylester**, $Kp._{15}$ 165—168°, entstehen aus d-Weinsäureaethylester mit PCl_5 und PBr_5 (B. **28**, 1291).

Amidobernsteinsäuren.

Die Amidobernsteinsäure oder Asparaginsäure steht zur Aepfelsäure und Bernsteinsäure in derselben Beziehung, wie das Glycocoll zur Glycolsäure und Essigsäure:

$NH_2.CH_2CO_2H$	$HO.CH_2CO_2H$	CH_3CO_2H
Glycocoll	Glycolsäure	Essigsäure
$NH_2.CHCO_2H$	$HO.CHCO_2H$	CH_2CO_2H
CH_2CO_2H	CH_2CO_2H	CH_2CO_2H
Amidobernsteinsäure	Aepfelsäure	Bernsteinsäure.

Die Amidobernsteinsäure enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und kann wie die Aepfelsäure in drei Modificationen auftreten, von denen die Links-Amidobernsteinsäure oder Links-Asparaginsäure die wichtigste ist. Vgl. auch d- und l-Chlorbernsteinsäure S. 526 und d- und l-Aepfelsäure S. 575.

Inactive [d+l] **Asparaginsäure**, *Asparacemsäure* $NH_2C_2H_3(CO_2H)_2$ entsteht 1. durch Vereinigung von Links- und Rechtsasparaginsäure; 2. durch Erhitzen von activer Asparaginsäure a) mit Wasser, b) mit alkoholischem Ammoniak auf 140—150°, oder c) mit Salzsäure auf 170—180° (B. **19**, 1694); 3. aus dem sog. Fumarimid (S. 577) beim Kochen mit Salzsäure; 4. durch Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäure mit Ammoniak (B. **20**, R. 557; **21**, R. 644); 5. durch Eindampfen einer Lösung von fumarsaurem Hydroxylamin (B. **29**, 1478); 6. durch Reduction von Oximidobernsteinsäureester mit Natriumamalgam (B. **21**, R. 351). Benzoylasparacemsäure lässt sich mittelst Brucin in ihre optisch activen Componenten zerlegen (B. **32**, 2461). Aehnlich dem Glycocoll verbindet sich die Asparaginsäure mit Alkalien und Säuren zu Salzen. Sie geht mit salpetriger Säure behandelt in inactive Aepfelsäure über.

[d+l] **Asparaginsäure-diaethylester** $NH_2.C_2H_3(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{25}$ 150° bis 154°, bildet sich beim Erhitzen von Fumar- und Maleïnsäureester mit alkoholischem Ammoniak (B. **21**, R. 86).

α-Asparaginsäure-monaethylester $\begin{matrix} NH_2CHCO_2C_2H_5 \\ CH_2CO_2H \end{matrix}$, F. 165° (Zersetzung), entsteht aus α-Oximidobernsteinaethylestersäure und aus dem Oxim des Oxalessigsäurediaethylesters durch Reduction. Mit Ammoniak liefert er das *inactive α-Asparagin* (Constitution vgl. S. 580).

β-Asparaginsäure-monaethylester $\begin{matrix} CH_2CO_2C_2H_5 \\ NH_2CH.CO_2H \end{matrix}$ schmilzt gegen 200° unter Zersetzung und wird ebenfalls aus dem Oxim des Oxalessigesters durch Reduction mit Natriumamalgam unter theilweiser Verseifung erhalten.

Mit Ammoniak liefert er die *beiden optisch activen Asparagine*, die daher β-Amidosuccinaminsäuren sind.

Phenylasparaginsäure $C_6H_5NH.CH(CO_2H).CH_2CO_2H$, F. 131°, aus Brombernsteinsäure und Anilin. **Phenylasparaginanil** $C_6H_5NH.C_2H_3.C_2O_2NC_6H_5$, F. 210°, aus Maleïnanil durch Addition von Anilin (A. **289**, 137).

Linksasparaginsäure $\begin{matrix}CH_2CO_2H\\NH_2CHCO_2H\end{matrix}$ findet sich in der Runkelrübenmelasse und entsteht als Spaltungsproduct aus den Eiweisskörpern bei verschiedenen Reactionen. Man erhält sie aus [d+l]-Asparaginsäure durch Spaltung (S. 578) und aus dem l-Asparagin durch Kochen mit Alkalien oder Säuren (B. **17**, 2929).

Sie krystallisirt in kleinen rhombischen Blättchen oder Prismen und ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Mit salpetriger Säure behandelt geht sie in gewöhnliche Linksäpfelsäure über (B. **28**, 2769). Ihr Diaethylester, $Kp._{11}$ 126°, entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (B. **84**, 452).

Rechtsasparaginsäure entsteht beim Kochen von Rechtsasparagin mit verdünnter Salzsäure (B. **19**, 1694) und aus l-Chlorbernsteinsäure, s. S. 526.

Ueber die Richtung der optischen Drehung der Asparaginsäure s. B. **30**, 294.

Links- und Rechtsasparagin $\begin{matrix}CH_2CONH_2\\NH_2CHCO_2H\end{matrix} + H_2O$ sind die mit dem Malamid (S. 578) isomeren Monamide der beiden optisch activen Asparaginsäuren, sie sind krystallographisch identisch bis auf die Lage der hemiëdrischen Flächen (C. 1897 II, 1108).

Geschichte. Bereits 1805 entdeckten Vaucquelin und Robiquet in den Spargeln das Linksasparagin, dessen richtige Zusammensetzung 1833 Liebig feststellte und welches Kolbe zuerst 1862 als Amid der Amidobernsteinsäure auffasste. Das Rechtsasparagin fand 1886 Piutti in Asparagin aus Wickenkeimlingen, in dem es neben viel Linksasparagin vorkommt.

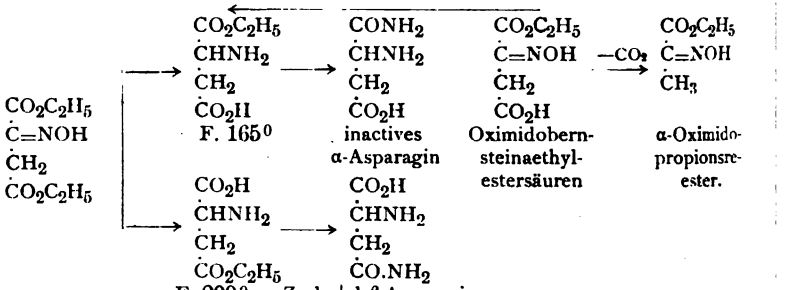
Das Linksasparagin findet sich in sehr vielen Pflanzen, namentlich in den Keimen; so ausser in den Spargeln (*Asparagus officinalis*) in der Runkelrübe, in Erbsen, Bohnenpflanzen, in Wickenkeimlingen, aus denen es im Grossen gewonnen wird, und in den Getreidekeimen.

Links- und Rechts-Asparagin kommen nicht nur nebeneinander in den Wickenkeimlingen vor, sondern sie entstehen auch nebeneinander, wenn man Asparaginimid, erhalten aus Monobrombernsteinsäureester mit alkoholischem Ammoniak, mit wässerigem Ammoniak auf 100° erhitzt, sowie aus dem inactiven β-Asparaginsäureester (S. 578) mit alkoholischem Ammoniak (B. **20**, R. 510; **22**, R. 243). Rechtsasparagin wird auch durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Maleïnsäureanhydrid bei 110° erhalten (B. **29**, 2070).

Die beiden optisch activen Asparagine krystallisiren in glänzenden rhombischen links- und rechtshemiëdrischen Krystallen, die in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol und Aether

aber nicht leicht löslich sind. Sie vermögen sich in wässeriger Lösung nicht zu einem optisch inactiven Asparagin zu vereinigen. Merkwürdiger Weise besitzt das Rechts-Asparagin einen süssen Geschmack, während das Links-Asparagin fade, widerlich und kühlend schmeckt. Pasteur nimmt an, dass die Geschmacksnervensubstanz sich wie ein optisch activer Körper zu den beiden Asparaginen verhält und daher mit beiden verschieden reagirt.

Constitution der Asparagine. Durch Reduction des Oxalessigesteroxims mit Natriumamalgam entsteht je nach den Reactionsbedingungen unter halbseitiger Verseifung entweder α- oder β-Amidobernsteinaethylestersäure. Die Constitution der bei 165° schmelzenden α-Säure folgt aus ihrer Bildung durch Reduction der beiden wahrscheinlich raumisomeren Oximidobernsteinaethylestersäuren, welche beide unter Abspaltung von CO_2: α-Oximidopropionsäure (S. 435) liefern. Daraus folgt, dass die bei 200° unter Zersetzung schmelzende Säure die Amidogruppe in der β-Stellung zur Carboxaethylgruppe enthält (B. 22, R. 241). Aus den beiden Säuren entstehen mit Ammoniak die entsprechenden Aminsäuren; aus der α-Säure das inactive α-Asparagin, aus der β-Säure ein Gemenge der beiden optisch activen β-Asparagine:



F. 200° u. Z. d-+l-β-Asparagin.

[d + l] α-**Asparagin**, *Isoasparagin* $\begin{matrix}NH_2.CH.CONH_2\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$, zersetzt sich bei 214° ohne zu schmelzen: entsteht aus Asparaginimid, Asparaginsäurediaethylester und α-Asparaginaethylestersäure mit conc. Ammoniak; aus amidofumaraminsaurem Kali (S. 585) durch Aluminiumamalgam (C. 1897 I, 364).

Asparaginimid $\begin{matrix}NH_2CH.CO\\ CH_2.CO\end{matrix}>NH$ (?), Nadeln, die sich gegen 250° schwärzen. Es entsteht aus Brombernsteinsäureester mit Ammoniak (B. 21, R. 87); dagegen liefert die Bernsteinsäure mit NH_3: Malaminsäure (S. 577).

Homologe Aepfelsäuren entstehen: durch Anlagerung von Blausäure an β-Ketoncarbonsäureester; durch Addition von ClOH an Alkylmaleïnsäuren und Reduction; durch Reduction von Alkyloxalessigestern.

α-**Oxypyroweinsäure**, *Citramalsäure*, α-*Methyläpfelsäure* $\begin{matrix}CH_3C(OH)CO_2H\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$ F. 119°, entsteht 1. durch Oxydation von Isovaleriansäure (S. 286) mit NO_3H, 2. aus Acetessigester durch CNH und HCl, 3. aus Chlorcitramalsäure, dem Additionsproduct von ClOH an Citraconsäure durch Reduction, 4. aus Methylasparagin mit salpetriger Säure. Gegen 200° zerfällt sie in Wasser und Citra-

consäureanhydrid (B. **25**, 196). Mit Brucin wird die Citramalsäure in ihre optisch activen Componenten gespalten (B. **32**, 712). **α-Amidobrenzweinsäure** [d + l] *Homoasparaginsäure* $\begin{matrix}CH_3C(NH_2)CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix} + H_2O$ schmilzt wasserfrei bei 166°, ihr Diamid entsteht aus Ita-, Citra-, Mesaconsäureester und NH_3 (B. **27**, R. 121). Sie spaltet sich beim Krystallisiren in d- und l-Säure. **Methylasparagin** $\begin{matrix}CH_3\\NH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\CO.NH_2\end{matrix}$ (?) schmilzt bei 255° unter Zersetzung und entsteht aus Citraconsäure mit Ammoniak (C. 1898 II, 762). **α-Anilidobrenzweinsäure** $\begin{matrix}CH_3.C(NHC_6H_5).CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$, F. 135°, entsteht durch Verseifung des α-Anilidobrenzweinestersäurenitrils, Oel, welches aus Acetessigesterhydrocyanid mit Anilin, sowie aus Acetessigesteranil mit Blausäure entsteht. Das Nitril wird durch SO_4H_2 in der Kälte in das Esteramid, F. 109°, übergeführt, welches sehr leicht in das Imid, F. 168°, übergeht (B. **35**, 2078). Beim Erhitzen liefert die Anilidobrenzweinsäure: α-Anilidobrenzweinanil und Citraconanil (A. **261**, 138).

β-Methyläpfelsäure $\begin{matrix}CH_3.CHCO_2H\\CH(OH)CO_2H\end{matrix}$, farbloser, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher Syrup, bildet sich durch Reduction von Methyloxalessigester mit Natriumamalgam, sowie in activer l-Form aus Citraconsäurelösung durch Schimmelpilze (B. **27**, R. 470). Beim Erhitzen entstehen Mesaconsäure und Citraconsäureanhydrid (B. **25**, 196, 1484).

ββ-Dimethyläpfelsäure, [*2,2-Dimethyl-3-butanol-disäure*], $CO_2H.CH(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$, F. 129°, wird aus ihrem Lacton durch Alkalien oder Salzsäure erhalten. **βββ-Dimethyläpfelsäurelacton** $\begin{matrix}(CH_3)_2.C—CO\\CO_2H.CH.O\end{matrix}$, F. 46°, + aq. F. 54°, entsteht aus Monobrom-as-dimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd; in ihm ist das *erste β-Lacton der Fettreihe* bekannt geworden (v. Baeyer und Villiger B. **30**, 1954). Bei der Destillation unter verm. Druck wird das Lacton in das Anhydrid der Dimethyläpfelsäure, $Kp._{13}$ 145—150°, umgelagert (B. **33**, 3270):

$$\begin{matrix}(CH_3)_2C—CO\\CO_2H.CH.O\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2C- - CO\\HOCH—CO\end{matrix}>O.$$

αβ-Dimethyläpfelsäure $\begin{matrix}CH_3C(OH).COOH\\CH_3CH.COOH\end{matrix}$, F. 143°, aus α-Methylacetessigesterhydrocyanid, geht durch Destillation in Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 547) über; letzteres wird durch Erhitzen mit alkohol. NH_3 in **Amidodimethylbernsteinsäureimid** $(NH_2)CH(CH_3)_2(CO)_2NH$, F. 168°, übergeführt (B. **33**, 1410).

αβ-Methylaethyläpfelsäure, F. 132° (B. **26**, R. 190).

Trimethyläpfelsäure, *Oxytrimethylbernsteinsäure*, F. 155°, aus Dimethylacetessigester mit Blausäure und Verseifen mit Salzsäure (B. **29**, 1543, 1619). Die entsprechende **β-Lactonsäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2C- - - - CO\\CO_2HC(CH_3)O\end{matrix}$, F. 119°, wird analog dem ββ-Dimethyläpfelsäurelacton (s. o.) aus Bromtrimethylbernsteinsäure mit Silberoxyd erhalten (B. **35**, 534).

α-Isopropyläpfelsäure, F. 154°, aus Brompimelinsäureester (A. **267**, 132).

Paraconsäuren sind γ-Lactonsäuren, die ähnlich wie die γ-Oxyalkylmalonsäuren (S. 574) mit Alkalien und Erdalkalien in

Salze der entsprechenden Oxybernsteinsäuren übergehen. Die letzteren zerfallen, aus den Salzen abgeschieden, sofort in Wasser und Lactoncarbonsäuren. Die Alkylparaconsäuren entstehen aus bernsteinsaurem oder brenzweinsaurem Natrium und Aldehyden (Acetaldehyd, Chloral, Propionaldehyd u. a. m.) durch Condensation mittelst Essigsäureanhydrid bei 100—120° (Fittig, A. **255**, 1):

$$CH_3.CHO + \begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ CH_2.CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_3.CH-CHCO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix} + H_2O$$

Bernsteinsäure Methylparaconsäure.

Paraconsäure $\begin{matrix}CH_2-CHCO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, F. 57°, entsteht aus Aconsäure (S. 585) durch Reduction und aus Itabrombrenzweinsäure (S. 527) durch Kochen mit Wasser und beim Ansäuern des Calciumsalzes der entsprechenden Oxybernsteinsäure: der Itamalsäure, erhalten aus Itachlorbrenzweinsäure durch Kochen mit Sodalösung. Durch Kochen mit Basen wird sie in Salze der Itamalsäure, durch Destillation in Citraconsäureanhydrid umgewandelt (A. **216**, 77; **255**, 10). **Pseudoitaconanilsäure**, γ-*Anilidobrenzweinlactamsäure* $\begin{matrix}CH_2-CHCO_2H\\ C_6H_5N.CO.CH_2\end{matrix}$, F. 190°, entsteht leicht durch Addition von Anilin und Lactambildung aus Itaconsäure (A. **254**, 129).

Methylparaconsäure $\begin{matrix}CH_3CH-CHCO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, F. 84,5°. Beim Destilliren der Methylparaconsäure entstehen Valerolacton, Aethylidenpropionsäure (S. 327), Methylitaconsäure und Methylcitraconsäure (B. **23**, R. 91).

Trichlormethylparaconsäure $\begin{matrix}CCl_3CH-CHCO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, F. 97°, geht schon durch kaltes Barytwasser in Isocitronensäure (s. d.) über. Reduction s. C. 1897 II, 184; 1902 II, 343. **Aethylparaconsäure** $\begin{matrix}CH_3CH_2CH-CH.CO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, F. 85°. Beim Destilliren spaltet sie sich grösstentheils in CO_2 und Caprolacton (S. 401); zugleich entsteht Hydrosorbinsäure (S. 327) (B. **23**, R. 93).

Terebinsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CHCO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, **Terpenylsäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CHCH_2.CO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$ und **Homoterpenylsäure** $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CHCH_2CH_2CO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, drei Oxydationsproducte des Terpentinöls, werden im Anschluss an das Pinen (Bd. II), den Hauptbestandtheil des Terpentinöls abgehandelt.

Propylparaconsäure $\begin{matrix}CH_3CH_2CH_2.CH-CH.CO_2H\\ O.CO.CH_2\end{matrix}$, F. 73,5°. Durch Destillation entstehen γ-Heptolacton (S. 402), Heptylensäure $C_7H_{12}O_2$ und Propylitaconsäure (S. 546) (B. **20**, 3180). **Isopropylparaconsäure**, F. 69°, liefert bei der Destillation γ-Isoheptolacton und Isoheptylensäure.

Isopropylisoparaconsäure $\begin{matrix}(CH_3)_2C.CH_2\ CH.CH_2CO_2H\\ O-\ -CO\end{matrix}$, F. 143°, entsteht aus Isopropylitaconsäure (S. 546) mit Salzsäure bei 130° und durch Oxydation von Isobutylbernsteinsäure mit MnO_4K (A. **304**, 272).

Oxyglutarsäuregruppe.

α-Oxyglutarsäure $CH_2<^{CH(OH).CO_2H}_{CH_2.CO_2H}$, F. 72°, entsteht aus α-Brom-glutarsäure (C. 1902 II, 187) sowie durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoglutarsäure; sie findet sich daher auch unter den Einwirkungsproducten von Salpetersäure auf Caseïn (C. 1902 II, 285), auch kommt sie in der Melasse vor. Sie krystallisirt nur schwierig (A. **208**, 66; B. **15**, 1157). Ihr Lacton, F. 50°, in das sie beim Erhitzen leicht übergeht (A. **260**, 129), wird durch HJ Säure zu Glutarsäure (S. 529) reducirt.

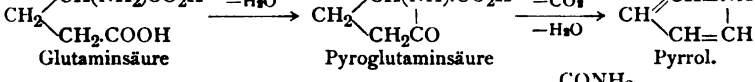
Glutaminsäure, *α-Amidoglutarsäure* $CH_2<^{CH(NH_2).CO_2H}_{CH_2CO_2H}$ enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom (S. 39) und vermag daher wie die Aepfelsäure (S. 575) in 3 Modificationen aufzutreten.

Die *rechtsdrehende* oder gewöhnliche Glutaminsäure findet sich in den Kürbis- und Wickenkeimlingen, sowie neben Asparaginsäure in der Runkelrübenmelasse. Sie entsteht aus Eiweisskörpern neben den Amidofettsäuren (S. 408) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure. Glänzende Rhomboëder, in heissem Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Schmilzt bei 202° unter Zersetzung. **Diaethylester,** $Kp._{10}$ 140°, aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure (B. **34**, 453).

Die *linksdrehende* Glutaminsäure wird aus der inactiven mit Penicillium glaucum erhalten (S. 71).

Die *inactive* [d + l] Glutaminsäure oder racemische r-Glutaminsäure entsteht aus der gewöhnlichen Glutaminsäure durch Erhitzen mit Barytwasser auf 150—160° und aus α-Isonitrosoglutarsäure (A. **260**, 119). Sie schmilzt bei 198° und spaltet sich beim öfteren Krystallisiren in d- und l-Glutaminsäure (B. **27**, R. 269, 402; **29**, 1700). Sie lässt sich auch durch das Strychninsalz der r-Benzoylglutaminsäure spalten (B. **32**, 2466).

[d + l] **Pyroglutaminsäure,** F. 182—183°, ist das γ-Lactam der Glutaminsäuren, welches aus der gewöhnlichen Glutaminsäure bei 190° entsteht und bei weiterem Erhitzen in CO_2 und Pyrrol zerfällt (B. **15**, 1342):



Glutaminsäure — Pyroglutaminsäure — Pyrrol.

Glutamin, *α-Amidoglutaraminsäure* $C_3H_5(NH_2)<^{CONH_2}_{COOH}$ findet sich neben Asparagin in den Runkelrüben, den Kürbiskeimlingen und anderen Pflanzen (B. **29**, 1882; C. 1897 I, 105). Es ist optisch inactiv.

γ-Carbovalerolactonsäure, *α-Methylglutolactonsäure, Valerolacton-γ-carbonsäure* $CH_2<^{C(CH_3)(O)CO_2H}_{CH_2—CO}$, F. 68—70° zerfliesslich, bildet sich 1. durch Oxydation von γ-Isocaprolacton (S. 401) oder von Isocapronsäure (Isobutylessigsäure S. 287) mit Salpetersäure (A. **208**, 62; B. **32**, 3661) und 2. aus Laevulinsäure (S. 445) mit CNK und Salzsäure. **Isopropylglutolactonsre** $CO_2H.C(C_3H_7).CH_2.CH_2CO$, F. 67°, aus δ-Dimethyllaevulinsäure und Blausäure mit Salzsäure (A. **288**, 185).

α-Oxy-$\alpha_1\alpha_1$-dimethylglutolactonsäure $^{CO_2H.CH.CH_2.C(CH_3)_2}_{O\ --\ --CO}$, F. 85° (unscharf), entsteht aus α-Bromdimethylglutarsäure mit alkoh. KOH neben Dimethylglutaconsäure (C. 1902 I, 810; vgl. auch Cyandimethylacetessigester S. 594).

α-Oxy-$\alpha_1\beta$-dimethylglutolactonsäure, trans-Form, F. 142°, cis-Form flüssig, Kp.$_{15}$ 194°, aus β-Methyllaevulinsäure mit Blausäure und Salzsäure (C. 1900 II, 242). **α-Oxy-$\alpha_1\alpha_1$α-trimethylglutolactonsäure** $CH_2<\begin{matrix}C(CH_3)(O).CO_2H\\ |\\ C(CH_3)_2.CO\end{matrix}$, F. 103°, entsteht aus Bromtrimethylglutarsäure mit Kalilauge und aus Mesitonsäure, Blausäure und Salzsäure (A. **292**, 220).

Mesitylsäure, α-*Amido*-$\alpha\alpha_1\alpha_1$-*Trimethylglutarsäurelactam* $CH_2<\begin{matrix}C(CH_3)(NH)CO_2H\\ |\\ C(CH_3)_2CO\end{matrix}$ schmilzt wasserfrei bei 174° und entsteht beim Kochen des Salzsäureadditionsproductes von Mesityloxyd mit Cyankalium und Alkohol (s. Mesitonsäure S. 446). Durch Oxydation mit MnO_4K in saurer Lösung geht sie in uns. Dimethylsuccinimid über (B. **14**, 1074).

β-Oxyglutarsäure $CH(OH)<\begin{matrix}CH_2CO_2H\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$, F. 95°, wird durch Reduction einer wässerigen Lösung von Acetondicarbonsäure erhalten (B. **24**, 3250), sie liefert mit SO_4H_2, sowie beim Kochen mit Alkalilauge (B. **33**, 1452): Glutaconsäure (S. 549). Vgl. auch Isocrotonsäure S. 323. Diaethylester, Kp.$_{11}$ 150° (B. **25**, 1976); mit NH_3 liefert der Ester das Diamid, welches mit SO_4H_2 behandelt in Glutaconimid übergeht. **β-Chlorglutarsäure** wird aus Glutaconsäure mit HCl erhalten, aus ihr und aus Glutaconsäure entsteht mit NH_3 die **β-Amidoglutarsäure** $CO_2H.CH_2.CH(NH_2).CH_2CO_2H$, F. 248° u. Z. **β-Bromglutarsäure**, F. 139° (C. 1899 II, 28); vgl. auch Vinylessigsäure S. 326.

Alkylirte β-Oxyglutarsäuren entstehen auch durch Condensation von Ameisenester mit α-Bromfettsäureestern mittelst Zink (vgl. Bildungsw. secund. Alkohole S. 127); mittelst α-Brompropionsäureester, α-Brombuttersäure- u. α-Bromisobuttersäureester wurden so erhalten: **$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-, $\alpha\alpha_1$-Diaethyl- u. $\alpha\alpha\alpha_1\alpha_1$-Tetramethyl-β-oxyglutarsäure** (C. 1898 II, 415, 885; 1900 II, 529; 1902 II, 107.

δ-Caprolacton-γ-carbonsäure $\begin{matrix}CH(CO_2H)CH_2CH_2.CO\\ CH_3\dot{C}H\text{———————}\dot{O}\end{matrix}$, F. 107°, aus α-Acetglutarsäure durch Reduction (B. **29**, 2368), vgl. auch S. **320**. Sie gibt trocken destillirt γδ-Hexensäure (S. 327), und α-Aethylidenglutarsäure (S. 549).

α-Hydroxyadipinsäure s. B. **28**, R. 466. **α-Hydroxysebacinsäure** s. B. **27**, 1217.

α-Oxy-α-methyladipinsäure $CO_2H.C(CH_3)(OH)[CH_2]_3CO_2H$, F. 92°, aus Acetobuttersäure mit Cyankalium und Salzsäure, gibt bei trockener Destillation ein Gemisch von γδ- und δε-Hexensäuren, characterisirt durch die Ueberführbarkeit in γ- und δ-Caprolacton (A. **318**, 371).

$\alpha\alpha\beta$-Trimethyl-β-oxyadipinsäure $COOHC(CH_3)_2C(CH_3)(OH)CH_2CH_2COOH$. Ihr Lactonester entsteht durch Condensation von α-Bromisobuttersäureester mit Laevulinsäureester mittelst Zink, zerfällt durch Alkalien leicht in Isobuttersäure und Laevulinsäure (C. 1900 I, 1014).

Lactonessigsäuren, wie **γ-Valerolacton-β-essigsäure** $CH_3\overbrace{CHCH.CH_2COO}$, F. 84°, **γ-Heptolacton-β-essigsäure**, F. 88°, werden durch Reduction der β-Acidylglutarsäuren (S. 594) bez. deren Dilactonen erhalten (A. **314**, 13).

B. Oxyolefindicarbonsäuren.

Oxymethylenmalonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C{=}CHOH$, Kp. 218°, bildet ein graues, bei 138° schmelzendes Kupfersalz. **Aethoxymethylenmalon-**

säureester $(CO_2C_2H_5)_2C{=}CHOC_2H_5$, Kp. 280°, entsteht durch Kochen von Malonsäureester und Orthoameisenester mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Er gibt mit alkoholischem Kali den Oxymethylenmalonsäureester, und verbindet sich mit Malonsäureester leicht zu Dicarboxylglutaconsäureester oder Methenylbismalonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C{=}CH.CH(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **26**, 2731). — Cyclische Oxymethylenmalonsäureabkömmlinge entstehen durch Einwirkung von Amidinen, Hydrazin, Hydroxylamin auf Dicarboxylglutaconsäureester (B. **27**, 1658; **30**, 821, 1083).

Amidomethylenmalonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C{=}CHNH_2$, F. 67°, kann aus Aethoxymethylenmalonsäureester und aus Dicarboxylglutaconsäureester mit Ammoniak erhalten werden (Chem. Soc. **59**, 746).

Acetoxymaleïnsäureanhydrid $\begin{matrix} CH_3.COO.C & \cdot CO \\ \ddot{C}H{-}CO \end{matrix}\!>\!O$, F. 90°, entsteht aus Acetylendicarbonsäure und aus Oxalessigsäure (S. 590) mit Essigsäureanhydrid bei 100°, aus dem Pyridinsalz des Oxymaleïnsäureanhydrids (S. 590) mit Acetylchlorid und gibt mit Alkohol ein Gemisch von Essig- und Oxalessigester (B. **28**, 2511). **Aethoxyfumarsäureester** $C_2H_5O.CO.C(OC_2H_5){:}CHCOOC_2H_5$, $Kp._{11}$ 130°, entsteht aus Silberoxalessigester und Jodaethyl, sowie aus gewöhnlichem Dibrombernsteinsäureester mit Natriumaethylat neben Diaethoxybernsteinsäureester, in dessen Natriumsalz er durch Anlagerung von Natriumaethylat übergeht (B. **28**, 2512). Mit verdünntem kalten Alkali gibt der Ester: **Aethoxyfumarsäure**, F. 133°, welche mit Essigsäureanhydrid in das flüssige **Aethoxymaleïnsäureanhydrid** übergeht. Die **Aethoxymaleïnsäure**, aus dem Anhydrid mit H_2O, schmilzt bei 126°. Aethoxyfumar- und Aethoxymaleïnsäureester geben mit Salzsäure Oxalessigsäure (B. **29**, 1792).

Als Ammoniumsalz des Oxyfumarsäureesters: $CO_2C_2H_5.C(ONH_4){:}CHCO_2C_2H_5$ ist vielleicht das Ammoniak-Additionsproduct des Oxalessigesters aufzufassen, das bei 83° schmilzt und sich allmählich in Oxalcitronensäurelactonester umwandelt (A. **295**, 346).

Amidofumarsäureaethylester $\begin{matrix} NH_2.C.CO_2C_2H_5 \\ CO_2C_2H_5.\ddot{C}.H \end{matrix}$, $Kp._{20}$ 142°, entsteht aus Chlorfumarsäureaethylester, aus Chlormaleïnsäureaethylester mit Ammoniak und aus dem Ammoniak-Additionsproduct des Oxalessigesters durch rasche Destillation (A. **295**, 344). Er gibt mit Kupferacetat allmählich das Kupfersalz des Oxalessigesters. **Amidofumaraminsäureaethylester** $NH_2C(CONH_2){:}CH(CO_2C_2H_5)$ (?), F. 139°, und **Amidomaleïnaminsäureester** $NH_2CO.C(NH_2){:}CH.COOR$, F. 119°, s. Isoasparagin (S. 580; C. 1897 I, 364).

Oxymethylenbernsteinsäureester, *Formylbernsteinsäureester* $\begin{matrix} CH(OH){:}C{-}CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2.CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, $Kp._{16}$ 125°, entsteht durch Condensation von Bernsteinsäureester mit Ameisenester und Natriumaethylat. Er wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (B. **26**, R. 91), lässt sich zu Itamalsäureester (S. 582) reduciren und durch Alkalien in Alkohol, Ameisensäure und Bernsteinsäure spalten (B. **27**, 3186). Einwirkung von Hydrazin s. B. **26**, 2061. Das der Oxymethylenbernsteinsäure entsprechende Lacton ist wahrscheinlich die

Aconsäure $\begin{matrix} CH{=}C.CO_2H \\ \dot{O}.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$, F. 164°, die durch Kochen von Itadibrombrenzweinsäure mit Wasser entsteht (A. Spl. **1**, 347; B. **31**, 2722). Durch Reduction geht sie in Paraconsäure (S. 582) über. **Methylester**, F. 84°. Die Aconsäure würde also in einem ähnlichen Verhältniss zu dem Oxymethylen-

bernsteinsäureester stehen, wie die Cumalinsäure (s. u.) zu dem Oxymethylenglutaconsäuremethylester.

α-Aminoaethylidenbernsteinsäureester $\begin{matrix} CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5 \\ \dot{N}H_2\dot{C}H_2CO_2C_2H_5 \end{matrix}$, F. 72°. (B. **20**, 3058) und **α-Aminoaethylidensuccinimid**, F. 274° s. Acetbernsteinsäureester S. 592).

Mucolactonsäure $\begin{matrix} CH{=}C.CH_2CO_2H \\ \dot{O}.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$, F. 122—125°, entsteht aus Dibromadipinsäure $CO_2H.CH_2.CHBr.CHBr.CH_2.CO_2H$, dem Additionsproduct von Brom an Hydromuconsäure (S. 549) beim Erwärmen mit Silberoxyd.

β-Aethoxyglutaconsäure, O-*Aethylacetondicarbonsäure* $CO_2HCH{=}C(OC_2H_5).CH_2CO_2H$, F. 182°, entsteht durch Verseifung des **Aethylesters**, Kp.$_{11}$ 146°, der durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetondicarbonsäureester und Orthoameisenester erhalten wird (C. 1898 II, 414). **β-Amidoglutaconsäureester** $CO_2C_2H_5.CH{=}C(NH_2)CH_2.CO_2C_2H_5$, Kp.$_{12}$ 158°. **Glutazin, β-Amidoglutaconsäureimid** $NH_2.C{<}\begin{matrix} CH.CO \\ CH_2.CO \end{matrix}{>}NH$ schmilzt bei 300° unt. Zers. (vgl. Acetondicarbonsäureester S. 594).

Lactame von γ-Amidoolefindicarbonsäuren entstehen durch Einwirkung von NH_3 und primären Aminen auf Acetbernsteinsäureester (A. **260**, 137):

$$\begin{matrix} CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5 \\ \dot{C}H_2CO_2C_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5 \\ \dot{N}H_2\ \dot{C}H_2CO.OC_2H_5 \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} CH_3.C{=}C.CO_2C_2H_5 \\ \dot{N}H.CO.\dot{C}H_2 \end{matrix}$$

Lactame von δ-Amidoolefindicarbonsäuren entstehen aus α-Acetylglutarsäureester mit NH_3 und prim. Aminen (B. **24**, R. 661).

C. Oxydiolefin-dicarbonsäuren.

Cumalinsäure, α-*Pyron*-3-*carbonsäure* $\begin{matrix} CH{=}C.CO_2H \\ \dot{O}.CO.CH{=}\dot{C}H \end{matrix}$, F. 206° u. Z., ist isomer mit der Komansäure (s. d.). Sie entsteht aus Aepfelsäure beim Erhitzen mit conc. SO_4H_2 oder $ZnCl_2$. Als Zwischenproduct entsteht Oxymethylenessigsäure $HO.CH{=}CH.CO_2H$ (S. 422), durch deren Condensation die Cumalinsäure sich bildet, denn die Cumalinsäure entsteht auch aus Oxymethylenessigester mit SO_4H_2 (A. **264**, 269). Mit überschüssigen Alkalien bildet sie gleich der Chelidonsäure und Mekonsäure gelb gefärbte Salze. Durch Kochen mit conc. Barytwasser zerfällt die Cumalinsäure in Glutaconsäure (S. 549) und Ameisensäure, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in $2CO_2$ und Crotonaldehyd (S. 238). Mit NH_3 liefert sie das entsprechende δ-Lactam, eine *Oxynicotinsäure*, mit einer verdünnten Hydrazinlösung liefert sie Pyrazolon $\begin{matrix} CH.CH_2 \\ \ddot{N}{-}NH \end{matrix}{>}CO$ (S. 429) (B. **27**, 791) **Oxymethylenglutaconsäure** $HO.CH{=}C.(CO_2H).CH{=}CH.CO_2H$ würde die Oxysäure sein, als deren δ-Lacton die Cumalinsäure zu betrachten ist. Die freie Säure ist nicht bekannt, aber der **Methoxymethylenglutaconsäuremethylester** $CH_3O.CH{=}C(CO_2CH_3)CH{=}CH.CO_2CH_3$, F. 62°, entsteht, wenn man Cumalinsäure mit Methylalkohol und Salzsäure behandelt (A. **273**, 164).

Eine mit der Cumalinsäure isomere **α-Pyron-4-carbonsäure** $COOH\dot{C}{:}CH.CH{:}CHCO\dot{O}$ F. 228°, entsteht aus dem Oxalcrotonsäureester (S. 595) mit Säuren.

Isodehydracetsäure, *Dimethylcumalinsäure* $\begin{matrix} C(CH_3)=CCO_2H \\ O.CO.CH=C.CH_3 \end{matrix}$, F. 155°, ist mit der Dehydracetsäure (s. d.) isomer. Sie entsteht 1. durch Einwirkung von conc. SO_4H_2 auf Acetessigester, 2. aus β-Chlorisocrotonsäureester und Natriumacetessigester (A. **259**, 179). Sie zerfällt bei 200—205° in CO_2 und *Mesitenlacton*. **Methylester**, F. 67°, Kp.$_{14}$ 167°. **Aethylester**, F. 25° (B. **30**, 483), Kp.$_{12}$ 166°. Der Aethylester addirt NH_3 und liefert ein Ammoniumsalz, das in gewisser Hinsicht dem carbaminsauren Ammonium $\begin{matrix} NH_4O \\ NH_2 \end{matrix}\!>\!C=O$ ähnlich constituirt ist:

$$\begin{matrix} NH_4O \\ NH_2 \end{matrix}\!>\!\begin{matrix} O.C(CH_3)=C.CO_2C_2H_5 \\ C.CH=\!\!=\!\!-C.CH_3 \end{matrix}$$

Der Cumalinsäure und der Isodehydracetsäure entsprechen die beiden δ-Lactame: **Oxynicotinsäure** und **Oxy-dimethylnicotinsäure**. Der Aethylester der letzteren Verbindung, das sog. **Carboxaethylpseudolutidostyril**, F. 137°, entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf Isodehydracetsäureaethylester bei 100—140°. Dasselbe δ-Lactam wird durch Condensation von β-Amidocrotonsäureester (S. 423) erhalten (A. **259**, 172).

14. Aldehydodicarbonsäuren: Abkömmlinge von Aldehydodicarbonsäuren sind die Umsetzungsproducte von Bromacetal mit Natriummalonsäureester und Natriummethylmalonsäureester: **Acetalmalonsäureester** $(C_2H_5O)_2CH.CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp.$_{15}$ 152°, und **Acetalmethylmalonsäureester**. Durch Verseifen gehen diese Ester in Acetalmalonsäuren über, aus denen durch Erhitzen mit Wasser Aldehydfettsäuren entstehen (S. 424).

15. Ketondicarbonsäuren.

Zweibasische Carbonsäuren, die ausser den Carboxylgruppen noch eine Ketongruppe enthalten, werden synthetisch hauptsächlich nach folgenden Methoden gewonnen:

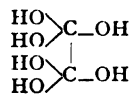
1. Durch Einführung von Säureradicalen in Malonsäureester.
2. Durch Einführung der Reste von Säureestern in Acetessigester.
3. Durch Condensation von Oxalsäureester mit Fettsäureestern.
4. Durch Condensation von Carbonsäureanhydriden mit Tricarballylsäuren.

Eingehender werden diese Bildungsweisen bei den einzelnen Gruppen der Monoketondicarbonsäuren besprochen. Für die Eintheilung ist wiederum die Stellung beider Carboxylgruppen maassgebend: Ketomalonsäuregruppe, Ketobernsteinsäuregruppe, Ketoglutarsäuregruppe u. s. w.

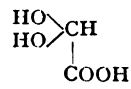
Ketomalonsäuregruppe.

Mesoxalsäure, *Dioxymalonsre*, [*Propandioldisre*] $\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ schmilzt bei 115° ohne Wasser zu verlieren. Man nimmt in ihr

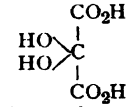
ähnlich wie in der *Glyoxylsäure* und der aus Wasser krystallisirten *Oxalsäure* an, dass sie das Wassermolecül nicht als Krystallwasser, sondern an die CO-Gruppe angelagert enthält, wodurch 2 Hydroxylgruppen entstehen, daher der Name Dioxymalonsäure:



Orthooxalsäure



Glyoxylsäure



Mesoxalsäure.

Man kennt übrigens die Ester der Mesoxalsäure, die sich von beiden Formen ableiten, also die *Oxo-* und die *Dioxymalonsäureester*.

Die Mesoxalsäure entsteht 1. aus Alloxan (S. 601) oder Mesoxalylharnstoff, einem Oxydationsproduct der Harnsäure (S. 607) durch Kochen mit Barytwasser; 2. aus Dibrommalonsäure beim Kochen mit Barytwasser, Silberoxyd oder Natronlauge (Darstellungsmeth.: B. **85**, 1819); 3. aus Amidomalonsäure durch Oxydation mit Jod in KJ-Lösung; 4. aus Glycerin durch Oxydation mit Salpetersäure, Salpeter und Wismuthsubnitrat (B. **27**, R. 666).

Die Mesoxalsäure krystallisirt in zerfliesslichen Prismen, sie spaltet sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in CO_2 und Glyoxylsäure (S. 425). In wässeriger Lösung zerfällt sie schon beim Eindampfen in CO und Oxalsäure. Die Ketonnatur der Mesoxalsäure tritt in der Fähigkeit sich mit Alkalidisulfiten zu verbinden und im Uebergang in die Tartronsäure (S. 573) bei der Reduction ihrer wässerigen Lösung hervor, sowie in ihrem Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Salze: Das **Calciumsalz** $C(OH)_2(CO_2)_2Ca$ und das **Baryumsalz** $C(OH)_2(CO_2)_2Ba$ sind schwer lösliche krystallinische Pulver. **Ammoniumsalz** $C(OH)_2(CO_2NH_4)_2$. **Silbersalz** $C(OH)_2(CO_2Ag)_2$ zersetzt sich beim Kochen mit Wasser in freie Mesoxalsäure, oxalsaures Silber, Ag und CO_2. **Wismuthsalz** (B. **27**, R. 667).

Ester: Von der Mesoxalsäure leiten sich zwei Reihen von Estern ab: die wasserfreien oder **Oxomalonsäureester** $CO(CO_2R')_2$ und die **Dioxymalonsäureester** $C(OH)_2(CO_2R')_2$. Die wasserfreien Oxomalonsäureester entstehen durch Destillation des Einwirkungsproductes von Brom auf Acettartronsäureester und durch Destillation der Dioxymalonsäureester unter vermindertem Druck. Die Oxomalonsäureester ziehen begierig Wasser an, um in die entsprechenden Dioxymalonsäureester überzugehen. Die beiden Verbindungen verhalten sich zu einander wie Chloral und Chloralhydrat:

$CCl_3.CHO$ Chloral $\xrightarrow{H_2O}$ $CCl_3.CH(OH)_2$ Chloralhydrat

$CO.(CO_2C_2H_5)_2$ Oxomalonsäureester $\xrightarrow{H_2O}$ $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ Dioxymalonsreester.

Oxomalonsäureaethylester $CO(CO_2C_2H_5)_2$, $Kp._{14}$ 101°, D_{16} 1,1358, besitzt eine hellgrünlich gelbe Farbe und stellt eine leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die schwach aber nicht unangenehm riecht. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck spaltet er sich theilweise in CO und Oxalester (B. **27**, 1305).

Dioxymalonsäureaethylester $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$, F. 57°, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. **Diaethoxymalonsäureester** $(C_2H_5O)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, F. 43°, Kp. 225° (C. 1897 II, 569). **Diacetdioxymalonsäureaethylester** $(CH_3CO.O)_2C(CO_2C_2H_5)_2$, F. 145°. Vgl. auch Dihalogenmalonsäureester (S. 515).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Mesoxalsäure:

Diaminomalonamid $(NH_2)_2C(CONH_2)_2$, weisse Krystalle, die beim Erhitzen leicht in **Imidomalonamid** $NH{:}C(CONH_2)$ übergehen; **Tetramethyldiaminomalonsäureester** $[(CH_3)_2N]_2C(COOCH_3)_2$, F. 84°, **Dianilinomalonsäureester** $(C_6H_5NH)_2C(COOCH_3)_2$, F. 125°, sind aus Dibrommalonsäureester mit NH_3, $N(CH_3)_2H$ und $NH_2C_6H_5$ erhalten worden (B. **35**, 1374, 1813).

Isonitrosomalonsäure, *Oximidomesoxalsäure* $HO.N{=}C(CO_2H)_2$, schmilzt bei 126° unter Zersetzung in CNH, CO_2 und H_2O; sie entsteht durch Einwirkung von NH_2OH auf Mesoxalsäure und aus der im Anschluss an das Alloxan abgehandelten *Violursäure*, dem Isonitrosomalonylharnstoff (S. 602) (B. **16**, 608, 1621), sowie aus ihrem Aethylester $HO.N{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, dem Reactionsproduct von salpetriger Säure auf Natriummalonsäureester. **Oximidomesoxaldimethylamid** $(OH)N{:}C(CONHCH_3)_2$, F. 228° (B. **28**, R. 912).

Phenylhydrazonmesoxalsäure $C_6H_5.NH.N{:}C(CO_2H)_2$, F. 163° u. Z., entsteht 1. aus Mesoxalsäure und Phenylhydrazin, 2. aus ihrem Aethylester durch Verseifen. **Phenylhydrazonmesoxalmethylestersäure,** F. 125°, daraus mit Diazomethan **Phenylhydrazonmesoxalsäuredimethylester,** F. 61° (B. **28**, 858). **Phenylhydrazonmesoxalaethylestersäure** $C_6H_5NH.N{=}C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}$, F. 115°. **Phenylhydrazonmesoxalsäureaethylester** $C_6H_5NH.N{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht sowohl aus Mesoxalsäureester mit Phenylhydrazin als aus Natriummalonsäureester mit Diazobenzolchlorid (B. **24**, 866, 1241; **25**, 3183). **Hydrazidomesoxalsäureamid** $NH_2.N{:}C(CONH_2)_2$, F. 175°, entsteht aus Dibrommalonamid und Hydrazin (B. **28**, R. 1052).

Cyanoximidoessigsäure $CN.C{:}N(OH).CO_2H$ schmilzt wasserfrei bei 129° unter Aufschäumen. Sie entsteht 1. aus der isomeren *Furazancarbonsäure* $O\begin{matrix}N{=}C.CO_2H\\N{=}CH\end{matrix}$ (S. 570); 2. aus der Furazandicarbonsäure beim Kochen mit Wasser (B. **28**, 72), 3. bei der Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dioxyweinsäure (s. d.) in saurer Lösung neben β-Dioximidobernsteinsäure (B. **24**, 1988), 4. aus Oxazolonhydroxamsäure mit salpetriger Säure (B. **28**, 761). **Cyanoximidoessigester** $CN.C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$, F. 128°, aus Natriumcyanessigester (S. 515) mit Amylnitrit (B. **24**, R. 595). **Desoxyfulminursäure,** *Cyanisonitrosoacetamid* $CN.C{:}N(OH).C(OH){:}NH$ s. S. 275. **Cyanisonitrosoacethydroxamsäure** $CN.C{:}(NOH).C(OH){:}N.OH$, F. 107°, entsteht aus Formylchloridoxim (S. 268) mit Ammoniak.

Benzolazocyanessigester $C_6H_5NH.N{:}C.(CN).CO_2C_2H_5$, F. 125°, aus Cyanessigester mit Diazobenzolchlorid (B. **27**, R. 393); desmotrope Formen s. C. 1901 II, 625. Ueber substituirte Benzolazocyanessigester s. B. **28**, R. 997.

Phenylhydrazonmesoxalsäurenitril $(CN)_2C{=}N.NHC_6H_5$, schmilzt zwischen 130° und 144° unter Zersetzung, entsteht durch Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Malonnitrilkalium (B. **29**, 1174).

Oxazomalonsäure entsteht bei der Einwirkung von Stickoxyd und Natriumaethylat auf Malonsäureester. Das unbeständige Reactionsproduct gibt mit Natronlauge das **Natriumsalz** $N_2O{:}C(CO_2Na)_2 + 2H_2O$. Dieses sowie die anderen Salze explodiren leicht besonders wasserfrei (B. **28**, 1795).

Oxyfurazancarbonsäure $O{<}\begin{matrix}N{:}C.CO_2H\\ N{:}C.OH\end{matrix}$ siehe Oxyfurazanessigsäure S. 592.

Acetylmalonsäure $CH_3.CO.CH(CO_2H)_2$. Ihr Aethylester, Kp_{17} 150°, entsteht aus Natriumacetessigester durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester (S. 454) (B. **21**, 3567; **22**, 2617) und zerfällt beim Verseifen mit Alkalien in CO_2, Aceton und Essigsäure. Zu **Acetmalonestersäureanilid** $CH_3COCH(CONHC_6H_5)COOC_2H_5$, F. 58°, vereinigt sich Acetessigester mit Phenylcyanat; es wird durch Alkali in der Kälte in Essigsäure und Malonanilidsäure gespalten (B. **33**, 2002).

Acetylcyanessigester, *Cyanacetessigester* $CH_3.CO.CH(CN)CO_2C_2H_5$, F. 26°, $Kp._{15-20}$ 119°, aus Natriumcyanessigester mit Acetylchlorid und aus **α-Acetyl-β-cyan-β-imidopropionsäureester** (S. 441) mit Alkalien neben Blausäure. **Propionylcyanessigester**, $Kp._{50}$ 155—165° (B. **21**, R. 187, 354; **22**, R. 407; C. 1899 I, 185).

Ketobernsteinsäuregruppe.

Oxalessigsäure, *Oxobernsteinsäure* [*Butanondisäure*] $\begin{matrix}COCO_2H\\ CH_2CO_2H\end{matrix}$ (oder vielleicht $\begin{matrix}C(OH)COOH\\ CHCOOH\end{matrix}$) entsteht 1. durch Oxydation von Aepfelsäure mit Permanganat (C. 1900 I, 328) oder mit H_2O_2 in Gegenwart von Ferrosalzen bei niedriger Temperatur (C. 1901 I, 168), 2. durch Oxydation von Teraconsäure (S. 546) mit MnO_4K, die dabei in Aceton und Oxalessigsäure zerfällt (B. **33**, 1295). 3. Durch Behandlung von Diacetylweinsäureanhydrid (S. 626) mit essigsaurem Pyridin entsteht zunächst ein Pyridinsalz des *Oxymaleïnsäureanhydrids* $\begin{matrix}(C_5H_5N)HOCCO\\ CHCO\end{matrix}{>}O$, das sich auch aus Acetoxymaleïnsäureanhydrid (S. 585) mit Pyridin bildet und mit verd. Schwefelsäure Oxalessigsäure liefert. Die so erhaltene Säure schmilzt bei 146°, wird aber durch stärkere Schwefelsäure in eine bei 176—180° u. Z. schmelzende Modification übergeführt (B. **34**, 1139). Die Säure ist relativ beständig.

Oxalessigsäureaethylester $CO_2C_2H_5COCH_2CO_2C_2H_5$, $Kp._{24}$ 132°, und der **Methylester**, F. 77°, $Kp._{39}$ 137° (A. **277**, 375) entstehen aus den entsprechenden Oxalsäureestern und Essigestern (S. 436) mittelst Natriumalkoholat (W. Wislicenus), ferner aus Acetylendicarbonsäureestern (S. 550) durch Addition von Wasser beim Erwärmen mit Schwefelsäure. Mit Alkalien gekocht, erleidet

der Aethylester die »*Säurespaltung*« in Oxalsäure, Essigsäure und Alkohol; beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erleidet er die »*Ketonspaltung*« in CO_2 und Brenztraubensäure $CH_3.CO.CO_2H$ (S. 431). Durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck geht er unter Verlust von CO in Malonsäureester über: »*Kohlenoxydspaltung*«; als Nebenproduct entsteht Brenztraubensäureester (B. **28**, 811):

$CO_2C_2H_5.CO|CH_2CO_2C_2H_5$ Säurespaltung,
$CO_2C_2H_5.CO.CH_2|CO_2C_2H_5$ Ketonspaltung,
$CO_2C_2H_5|CO|CH_2CO_2C_2H_5$ Kohlenoxydspaltung.

Durch Reduction geht er in den Ester der inactiven Aepfelsäure über (B. **24**, 3416).

Durch Eisenchlorid wird die Lösung des Esters tiefroth gefärbt. Durch Cu-Acetat wird der Oxalessigaethylester gefällt als grünes Kupfersalz $(C_8H_{11}O_5)_2Cu + H_2O$, F. 155°, wasserfrei 163°; durch Kochen mit Methylalkohol wird dieses Salz in das Cu-Salz des Oxalessigmethylaethylesters $COOCH_3COCH_2COOC_2H_5$, Kp.$_{13}$ 110°, umgewandelt (A. **321**, 372). Ebenso wie mit Essigester condensirt sich Oxalester mit Acetonitril (B. **25**, R. 175) und mit Acetanilid (B. **24**, 1245). Mit Hydrochinon wird Oxalessigester durch Schwefelsäure zu m-Oxycumarincarbonsäureester condensirt (B. **28**, R. 115). Der Oxalessigester ist zugleich α- und β-Ketonsäureester (S. 430).

as-Diaethoxybernsteinsäureester $CO_2C_2H_5.C(OC_2H_5)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$, entsteht neben Aethoxyfumarsäureester (S. 585) sowohl aus gewöhnlichem Dibrombernsteinsäureester als aus Acetylendicarbonsäureester mit Natriumaethylat. Die daraus erhaltene **Diaethoxybernsteinsäure** selbst geht beim Stehen unter stark vermindertem Druck oder Erhitzen auf 100° unter Aetherverlust in Oxalessigsäure über (B. **29**, 1792).

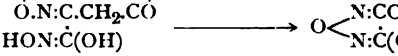
Methyloxalessigester *Oxalpropionsäureester* $CO_2C_2H_5.CO.CH(CH_3).CO_2C_2H_5$ entsteht aus Oxalester und Propionsäureester. **Methyloxalessigsäureanil** $\begin{matrix}CO.CO\\CH_3CH.CO\end{matrix}>NC_6H_5$, F. 192°, entsteht aus Oxalester und Propionanilid (B. **24**, 1256), sowie aus **Anilidocitraconanil** $\begin{matrix}C_6H_5NHC.CO\\CH_3C.CO\end{matrix}>NC_6H_5$ oder $\begin{matrix}C_6H_5N:C-CO\\CH_3CH.CO\end{matrix}>NC_6H_5$ mit Schwefelsäure (B. **35**, 1626).

Aethyloxalessigester *Oxalbuttersäureester* $CO_2C_2H_5.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$ (B. **20**, 3394). **Dimethyloxalessigester**, *Oxalisobuttersäureester* $CO_2C_2H_5.CO.C(CH_3)_2CO_2C_2H_5$ (B. **31**, 194).

Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Oxalessigsäure (B. **24**, 1198): Ammoniak verbindet sich mit Oxalessigester zu einem Additionsproduct, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommt: $CO_2C_2H_5.C(OH)(NH_2)CH_2.CO_2C_2H_5$ oder $CO_2C_2H_5.C(ONH_4):CH.CO_2C_2H_5$ (B. **28**, 788); vgl. das Pyridinsalz des Oxymaleïnsäureanhydrids (S. 590).

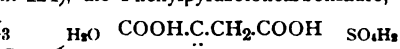
Oxime: **α-Oximidobernsteinsäure**, F. 143° u. Z., aus Oxalessigsäure mit Hydroxylamin, wird durch Essigsäureanhydrid in die bei 126° u. Z. schmelzende β-Säure umgewandelt (C. 1901 I, 303). **β-Oximidobernsteinaethylestersäure**, F. 54°, aus dem Oxim des Oxalessigesters, und **α-Oximidobernsteinaethylestersäure**, F. 107°, aus dem Diisonitrososuccinylbernsteinsäureester mit

Wasser erhalten, liefern beim Erhitzen mit Wasser CO_2 und **α-Oximidopropionsäure** $CH_3C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$. Beiden Estersäuren gibt man daher die Structurformel: $CO_2H.CH_2C{:}N(OH)CO_2C_2H_5$ und nimmt an, dass sie stereoisomer sind (B. **24**, 1204). **Oximidobernsteinsäureester** $CO_2C_2H_5.C{:}N(OH).CH_2CO_2C_2H_5$, farbloses Oel (B. **21**, R. 351). Vgl. ***Asparaginsäure*** und ***Asparagine*** S. 578, 579. Durch Einwirkung von Hydroxylamin und NH_3 auf Oxalessigester entsteht das Ammoniumsalz einer **Isoxazolonhydroxamsäure**, welche durch Alkali in **Oxyfurazanessigsäure** umgelagert wird:



durch MnO_4K wird die Oxyfurazanessigsäure zu Oxyfurazancarbonsäure (S. 590) oxydirt (B. **28**, 761).

Mit Phenylhydrazin liefert die Oxalessigsäure ein **Phenylhydrazon** $COOHC(NNHC_6H_5)CH_2COOH$, welches bei 95° unter Zers. in CO_2 und Brenztraubensäurephenylhydrazon schmilzt. Dieselbe Zersetzung erleidet es beim Kochen mit Wasser; dagegen geht es beim Erwärmen mit Säuren in ein **Lactazam** (S. 424), die Phenylpyrazoloncarbonsäure, über (C. **1902** II, 189):



An den Oxalessigester addirt sich Phenylhydrazin ähnlich wie Ammoniak (s. o.); das bei 105° schmelzende Additionsproduct ist entweder als Phenylhydrazinsalz des Oxyfumarsäureesters oder als eine dem Aldehydammoniak ähnliche Verbindung aufzufassen; es geht leicht in das **Oxalessigesterphenylhydrazon**, F. 77°, über, das auch aus Acetylendicarbonsäureester mit Phenylhydrazin entsteht. Die Einwirkungsproducte von Hydrazin und Phenylhydrazin auf die Oxalessigester bilden unter Alkoholabspaltung ebenfalls leicht Lactazame oder Pyrazolonderivate (s. o. und A. **246**, 320; B. **25**, 3442; **26**, 1721).

Diazobernsteinsäureester entstehen aus salzsauren Asparaginsäureestern mit Natriumnitrit. Die rohen, gelb gefärbten, leicht zersetzlichen Ester geben mit Wasser gekocht Fumarsäureester, durch Reduction gehen sie in Asparaginsäureester zurück. **Diazosuccinaminsäuremethylester** $CO_2CH_3.CN_2.CH_2CONH_2$, F. 84°, entsteht aus Diazobernsteinsäuremethylester mit Ammoniak (B. **19**, 2460; **29**, 763).

Mit Harnstoff vereinigt sich Oxalessigester zu **Uracilcarbonsäureester** $CO{<}^{NH-C}_{NH-CO}{>}CH.CO_2C_2H_5$, F. 189°, und zu **Dioxalessigestercarbamid** $CO(N{=}C{<}^{CH_2CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5})_2$, F. 104°, mit Guanidin zu **Dioxalessigesterguanidin** $NH{=}C(N{=}C{<}^{CH_2CO_2C_2H_5}_{CO_2C_2H_5})_2$, das bei 147° unter Zersetzung schmilzt (C. 1898 I, 445).

Acetbernsteinsäureester und Alkylacetbernsteinsäureester entstehen aus Natrium-Acetessigester und -Monalkylacetessigester mit α-Monohalogenfettsäureestern.

Acetbernsteinsäureester $CH_3.CO.CHCO_2C_2H_5$ / $CH_2CO_2C_2H_5$, Kp. 254—260°, aus Acetessigester und Chloressigester. Der Wasserstoff der CH-Gruppe kann durch

Alkyle ersetzt werden, z. B. durch Methyl: **α-Methylacetbernsteinsäureester** $CH_3COC(CH_3).CO_2C_2H_5$ $CH_2CO_2C_2H_5$, Kp. 263°, entsteht auch aus Natrium-methylacetessigester und Chloressigester; **β-Methylacetbernsteinsäureester** $CH_3CO.CHCO_2C_2H_5$ $CH_3CHCO_2C_2H_5$ Kp. 263°, entsteht aus Acetessigester und α-Brompropionsäureester.

Beim Erhitzen für sich geben die Acetbernsteinsäureester Lactoncarbonsäuren (C. 1898 I, 24). Durch Säurespaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in Essigsäure und *Bernsteinsäure* oder *Alkylbernsteinsäuren* (S. 518, 519). Durch Ketonspaltung zerfallen die Acetbernsteinsäuren in CO_2 und *γ-Ketonsäuren* (S. 440). Ammoniak und primäre Amine wandeln die Acetbernsteinsäureester in γ-Amidodicarbonsäuren um, die leicht unter Alkoholabspaltung in γ-Lactame übergehen (A. **260**, 137). Mit Ammoniak gibt der Acetbernsteinsäureester: α-Aminoaethylidenbernsteinsäureester (S. 586) und α-Aminoaethylidensuccinimid, letzteres geht mit Salzsäure behandelt in **Acetbernsteinsäureimid** $CH_3.CO.CH.CO$ $CH_2.CO$>NH, F. 84 bis 87° über (C. 1897, I, 283).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht der Acetbernsteinsäureester unter Alkohol- und Kohlensäureabspaltung in *Isonitrosolaevulinsäure* S. 571) über (vgl. Isonitrosoaceton S. 379):

$$CO_2C_2H_5CH_2.CH.CO.CH_3 \xrightarrow[H_2O]{NOOH} CO_2H.CH_2.C{=}N(OH).CO.CH_3.$$

Oxo- oder Ketoglutarsäuregruppe.

α-Oxoglutarsäure ist nicht bekannt und der Körper, den man früher für ihren Ester hielt, ist Oxymethylenbernsteinsäureester (S. 585). Ein Abkömmling der α-Oxoglutarsäure ist die **Cyanoximidobuttersäure** $CO_2H.CH_2$ $CH_2.C{=}(NOH).CN$, F. 87°. Sie entsteht mit kalter Natronlauge aus *Furazanpropionsäure* (S. 570). Durch Kochen mit Natronlauge geht sie in die **α-Oximidoglutarsäure** $CO_2H.CH_2CH_2C{=}N(OH)CO_2H$, F. 152°, über (A. **260**, 106).

Acetondicarbonsäure, *β-Keto-* oder *β-Oxoglutarsäure* $CO(CH_2CO_2H)_2$, schmilzt gegen 130° unter Zerfall in CO_2 und Aceton. Sie wird durch Erwärmen von Citronensäure (S. 632) mit anhydridhaltiger Schwefelsäure erhalten (v. Pechmann, B. **17**, 2542; **18**, R. 468, A. **278**, 63). Auch durch Oxydation mit Permanganat entsteht aus Citronensäure Acetondicarbonsäure (C. 1900 I, 328). Ihr Diaethylester wird auch aus γ-Cyanacetessigester mit alkoholischer Salzsäure erhalten.

Die Acetondicarbonsäure ist in Wasser und Aether leicht löslich. Die gleiche Zersetzung wie beim Erhitzen für sich (s. o.), erleidet sie beim Kochen mit Wasser, Säuren oder Alkalien. Durch Eisenchlorid wird ihre Lösung violett gefärbt. Durch nascirenden Wasserstoff wird sie zu β-Oxyglutarsäure (S. 584) reducirt.

Mit PCl_5 behandelt geht die Acetondicarbonsäure in *β-Chlorglutaconsäure* $CO_2H.CH{:}CCl.CH_2CO_2H$ über. Mit NH_2OH entsteht das **Oxim** der

Acetondicarbonsäure $CO_2H.CH_2.C(NOH)CH_2CO_2H + H_2O$, F. 54°, wasserfrei, F. 89° (B. **23**, 3762). Salpetrige Säure wandelt die Acetondicarbonsäure in Diisonitrosoaceton (S. 564) und CO_2 um (B. **19**, 2466; **21**, 2998). Durch Essigsäureanhydrid wird die Acetondicarbonsäure zu **Dehydracetcarbonsäure** $CH_3.COCH.CO.CCO_2H$ / $CO.O.C.CH_3$ (A. **278**, 186) condensirt.

Die Salze zerfallen allmählich in Aceton und Carbonate.

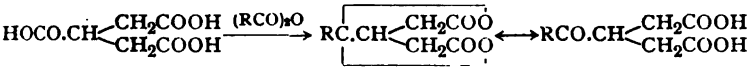
Ester: **Dimethylester**, $Kp._{12}$ 128°. **Diaethylester**, $Kp._{12}$ 138° (B. **23**, 3762; **24**, 4095). In den Estern können die vier Wasserstoffatome der beiden CH_2-Gruppen schrittweise durch Alkyle ersetzt werden (B. **18**, 2289), auch condensiren sie sich leicht mit Aldehyden (B. **29**, 994; R. 93). Der **αα-Diaethylacetondicarbonsäureester** $CO_2C_2H_5C(C_2H_5)_2COCH_2CO_2C_2H_5$, entsteht auch durch Kohlenoxydspaltung (s. S. 591) des Oxaldiaethylacetessigesters (S. 630; (B. **33**, 3438). Ueber **β**-Aethoxyglutaconsäure oder **α**-Aethylacetondicarbonsäure s. S. 586. Aus Dinatriumacetondicarbonsäureester mit Jod entsteht Hydrochinontetracarbonsäureester (Bd. II und B. **30**, 2569). Vgl. auch Orcintricarbonsäureester Bd. II und B. **31**, 2014; Oxytrimesinsäure (Bd. II) und Dioxynicotinsäure (C. 1898 II, 414 und Bd. II). Mit Chlor entsteht **Tetrachloracetondicarbonsäureester** $CO_2C_2H_5.CCl_2.CO.CCl_2.CO_2C_2H_5$, F. 30° (C. 1899 I, 592). Der Aethylester verbindet sich mit wässerigem Ammoniak zu **β-Oxy-β-amidoglutaminsäureester** $NH_2CO.CH_2.C(OH)(NH_2).CH_2CO_2C_2H_5$, der sich zu Glutazin (S. 586) condensirt. Durch alkoholisches Ammoniak entsteht der **β-Amidoglutaconsäureester** (B. **23**, 3762), mit Anilin bei gew. Temperatur **Anilacetondicarbonsäureester** $C_6H_5N:C(CH_2CO_2C_2H_5)_2$, F. 98°, bei 100°: **Acetondicarbonsäuredianilid** $CO(CH_2CONHC_6H_5)_2$ u. andere Körper (B. **33**, 3442; **35**, 2081). Salpetrige Säure führt den Acetondicarbonsäureaethylester zunächst in die Oximidoverbindung $CO_2C_2H_5.C:N(OH).CO.CH_2CO_2C_2H_5$ und diese in **Oxyisoxazoldicarbonsäureester** $CO_2C_2H_5.C{=}(NO)C(OH){:}C.CO_2C_2H_5$ (B. **24**, 857) über. Mit rother rauchender Salpetersäure entsteht das Superoxyd $CO_2C_2H_5.C:N(O).COC:N(O).CO_2C_2H_5$ (B. **26**, 997). Das Phenylhydrazon der Säure und des Esters bilden leicht das entsprechende *Ladenburg*, einen *Pyrazolon*abkömmling $C_6H_5N{<}\begin{matrix}N{=}C\_CH_2CO_2C_2H_5\\ CO\_CH_2\end{matrix}$ (B. **24**, 3253). Benzalanilin (Bd. II), auf Acetondicarbonsäureester s. B. **31**, 1390.

γ-Cyanacetessigester, $CN.CH_2.CO.CH_2CO_2C_2H_5$, $Kp._{40}$ 135° entsteht aus γ-Chloracetessigester mit Cyankalium (B. **24**, R. 18, 38). **γ-Cyandimethylacetessigester** $CN.CH_2.CO.C(CH_3)_2.CO_2CH_3$, aus γ-Bromdimethylacetessigester, geht durch Erhitzen mit Alkalien oder Säuren in die **αα-Dimethyl-βγ-dioxyglutarlactonsäure** $CO_2H.CH.CH(OH).C(CH_3)_2$ / O ——— CO, F. 214°, über (B. **32**, 137), die durch Reduction **Oxy-dimethylglutarlactonsäure** (S. 583) gibt.

α-Acetyl-n-glutarsäuren entstehen durch Einwirkung von **β**-Jodpropionsäureester auf die Natriumverbindungen von Acetessigester und der Alkylacetessigester: **α-Acetglutarsäureester** $\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CH_3CO.CH.CH_2CH_2C_2H_5\end{matrix}$, Kp. 272°. **α-Aethyl-α-acetglutarsäureester** $\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CH_3CO.C(C_2H_5).CH_2CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$ zersetzt sich bei der Destillation. Durch Abspaltung von CO_2 gehen die freien Säuren in die entsprechenden **δ**-Ketoncarbonsäuren (S. 447) über (A. **268**, 113).

β-Acidylglutarsäuren entstehen durch Erhitzen der Natriumsalze

von Tricarballylsäuren (S. 616) mit Carbonsäureanhydriden unter CO_2-Abspaltung, sie werden jedoch bei der Reactionstemperatur sogleich weiter in Dilactone umgewandelt, aus denen mit Alkalien die Ketondicarbonsäuren regenerirt werden (Fittig A. **314**, 1):



Tricarballylsäure Dilacton β-Acidylglutarsäure.

β-Acetylglutarsäure $CH_3COCH(CH_2COOH)_2$, F. 58°, wird aus ihrem Dilacton, F. 99°, Kp.$_{12}$ 205°, durch Kochen mit Wasser oder Alkalien erhalten. Das Dilacton entsteht durch Erhitzen von tricarballylsaurem Natron mit Essigsäureanhydrid auf 120—130°, sowie durch Zersetzen von β-Acettricarballylsäureester mit kochender Salzsäure (A. **295**, 94).

β-Butyryl- und **β-Isobutyrylglutarsäure** $CH_3CH_2CH_2COCH(CH_2COOH)_2$, F. 88°, und $(CH_3)_2CHCOCH(CH_2COOH)_2$, F. 100° u. Z.; die Dilactone, F. 55° und 90°, dieser beiden Säuren sind aus tricarballylsaurem Natron mit Buttersäure- und Isobuttersäureanhydrid erhalten worden.

Acetondiessigsäure, *Hydrochelidonsäure, Lävulinessigsäure* $CO<\begin{matrix}CH_2CH_2CO_2H\\CH_2CH_2CO_2H\end{matrix}$ bildet durch Austritt von Wasser das γ-Dilacton $C<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COO\\CH_2.CH_2.COO\end{matrix}$. Dasselbe entsteht durch längeres Kochen von Bernsteinsäure: $2C_4H_6O_4 = C_7H_8O_4 + CO_2 + 2H_2O$; es schmilzt bei 75° und destillirt unter vermindertem Druck unzersetzt. Durch Kochen mit Wasser, schneller durch Einwirkung von Alkalien geht das Dilacton durch Aufnahme von Wasser in Acetondiessigsäure über, die mit der durch Reduction von Chelidonsäure entstehenden Hydrochelidonsäure und der durch Einwirkung von HCl auf Furfuracrylsäure (B. **24**, 143; A. **294**, 165) entstehenden sog. Propionondicarbonsäure identisch ist. Die Säure schmilzt bei 143° und wird durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid wieder in das γ-Dilacton verwandelt. Mit Hydroxylamin bildet sie das **Oxim** $C(N.OH)(C_2H_4.CO_2H)_2$, das bei 129° unt. Zers. schmilzt; ihr **Phenylhydrazon** $C(N_2H.C_6H_5)(C_2H_4.CO_2H)_2$ schmilzt bei 107° (A. **267**, 48).

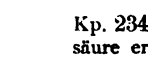
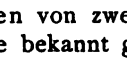
Phoronsäure $CO<\begin{matrix}CH_2.C(CH_3)_2CO_2H\\CH_2.C(CH_3)_2CO_2H\end{matrix}$ (?), F. 184°, entsteht aus dem Disalzsäureadditionsproduct des Phorons (S. 252) durch aufeinander folgende Behandlung mit Cyankalium und Salzsäure (B. **26**, 1173). Das entsprechende γ-Dilacton schmilzt bei 134° (A. **247**, 110).

Olefin- und Diolefinketondicarbonsäuren: Oxalcrotonsäure $COOH.CO.CH_2CH{:}CHCOOH$ schmilzt bei 190° unter Bildung einer Diolefinlactoncarbonsäure, der *α-Pyron-4-carbonsäure* (S. 586); sie entsteht aus dem **Oxalcrotonsäureester** $CO_2C_2H_5.COCH_2CH{:}CHCOOR$, F. 79°, der sich durch Condensation von Oxalester und Crotonsäureester mittelst $NaOC_2H_5$ leicht gewinnen lässt und wie der Oxalessigester stark saure Eigenschaften hat (vgl. Glutaconsäureester S. 549) (C. 1901 I, 437; II, 1264).

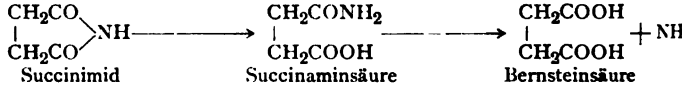
Acetondibrenztraubensäure, *Carbonyldimethacrylsäure* wird aus ihren Salzen in Form ihres Anhydrids oder γ-Dilactons $C<\begin{matrix}CH{:}C(CH_3).COO\\CH{:}C(CH_3).COO\end{matrix}$, F. 166°,

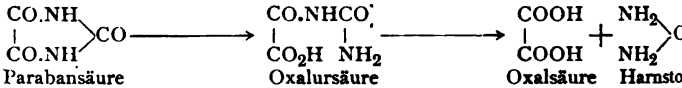
Kp. 234°, abgeschieden, das durch Condensation von Aceton mit Brenztraubensäure erhalten wird (B. **81**, 681).

Die Harnsäuregruppe.

Die Harnsäure ist eine Verbindung von zwei cyclisch mit einem Kern von drei Kohlenstoffatomen vereinigten Harnstoffresten:  Durch Oxydation derselben ist man zuerst mit sog. Ureïden von zwei Dicarbonsäuren: der Oxalsäure und der Mesoxalsäure bekannt geworden. Unter dem Ureïd (S. 467) einer Dicarbonsäure versteht man die Verbindung des Säureradicals mit dem Reste: NH.CO.NH, z. B.  = Ureïd der Oxalsäure, Oxalylharnstoff, Parabansäure.

Diese Ureïde sind mit den Imiden zweibasischer Säuren, dem Succinimid (S. 524) und dem Phtalimid nahe verwandt und man kann z. B. die Parabansäure auffassen als gemischtes cyclisches Imid der Oxalsäure und der Kohlensäure. Wie die Imide, haben sie den Character von Säuren und bilden Salze, indem der Imidwasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Wie die Imide zweibasischer Säuren durch Alkalien und Erdalkalien in aminsaure Salze und diese unter Abspaltung von NH_3 in dicarbonsaure Salze verwandelt werden, so wird unter denselben Bedingungen der Ureïdring zunächst gesprengt, es entsteht eine sog. Ursäure, die schliesslich in die Generatoren: in Harnstoff und die zweibasische Säure zerfällt:





Uebrigens endigen auch die Namen einer Reihe von Ureïden mit saurem Charakter auf »ursäure«, z. B. Barbitursäure, Violursäure, Dilitursäure. Diese Namen sind vor der oben angegebenen Definition der Ursäuren gebildet und würden besser vermieden durch ausschliesslichen Gebrauch der Ureïdnamen: Malonylharnstoff, Oximidomesoxalylharnstoff, Nitromalonylharnstoff.

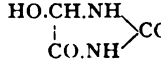
Im Zusammenhang mit den Ureïden und Ursäuren von Dicarbonsäuren und ihren Umwandlungsproducten, sowie den entsprechenden Guaneïden (S. 481), sollen die Harnstoffabkömmlinge von Aldehydo- und Ketoncarbonsäuren, wie Glyoxalsäure und

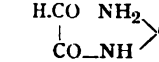
Acetessigsäure, besprochen werden: das Allantoïn und die Uracile. Das Allantoïn ist ebenfalls aus Harnsäure darstellbar; das 4-Methyluracil bildet ein Ausgangsmaterial zur Synthese der Harnsäure.

Mit der Harnsäure sind folgende Verbindungen verwandt, Xanthin, Theobromin, Theophyllin, Theïn oder Caffeïn und Guanin, Hypoxanthin, Adenin u. a. m.

Ureïde oder Carbamide der Aldehyd- und Ketonmonocarbonsäuren.

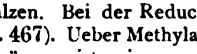
Diese Verbindungen schliessen sich an die früher abgehandelten Ureïde der Oxysäuren an, an das Hydantoïn und die Hydantoïnsäure (S. 468).



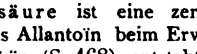


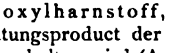
Glyoxalylharnstoff und *Allantursäure:* $\begin{matrix}HO.CH.NH\\ |\\ CO.NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (?) und $\begin{matrix}H.CO\ NH_2\\ |\\ CO\_NH\end{matrix}\!\!>\!CO$ (?), sowie **Allantoïn** $CO\!<\!\begin{matrix}NH\_CH\_NH\\ |\\ NH_2\ CO\_NH\end{matrix}\!>\!CO$ sind Ureïde der Glyoxylsäure (S. 425). Das Allantoïn kommt im Harne saugender Kälber, in der Allantoïsflüssigkeit der Kühe und im menschlichen Harn nach dem Genuss von Gerbsäure vor; auch ist es im Rübensaft nachgewiesen worden (B. **29**, 2652). Künstlich entsteht es beim Erhitzen von Glyoxalsäure wie auch von Mesoxalsäure $CO(CO_2H)_2$ mit Harnstoff auf 100°. Man gewinnt das Allantoïn durch Oxydation von Harnsäure (S. 603) mittelst PbO_2 und MnO_2, rothem Blutlaugensalz oder mit alkalischer Chamäleonlösung (B. **7**, 227). Das Allantoïn krystallisirt in glänzenden Prismen, die in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Es reagirt neutral, löst sich aber in Alkalien zu Salzen. Bei der Reduction geht es in *Glycoluril* oder Acetylendiharnstoff über (S. 467). Ueber Methylallantoïne s. Methylharnsäuren S. 606.

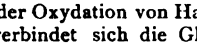
Die Allantursäure ist eine zerfliessliche, in Alkohol unlösliche, amorphe Masse, die aus Allantoïn beim Erwärmen mit Salpetersäure und durch Oxydation von *Hydantoïn* (S. 468) entsteht. Glyoxylharnstoff, dicke, in heissem Wasser leicht lösliche Nadeln, ist ein Spaltungsproduct der *Oxonsäure* $C_4H_5N_3O_4$, welche bei der Oxydation von Harnsäure erhalten wird (A. **175**, 234).



Mit Guanidin verbindet sich die Glyoxylsäure je nach den Reactionsbedingungen zu **Guanidinglyoxylsäure** $HN{:}C\!<\!\begin{matrix}NH.CH(OH)\\ NH_2\ COOH\end{matrix}$, F. 210° u. Z., oder zu **Imidoallantoïn** $HN{:}C\!<\!\begin{matrix}NH.CH.NH\\ NH_2CO.NH\end{matrix}\!>\!CO$ (?) (A. **315**, 1). Dagegen bildet Thioharnstoff mit Glyoxylsäure: **Glyoxylthiocarbamid** $SC\!<\!\begin{matrix}NH.CO\\ N{=}CH\end{matrix}$, rothbraune Krystalle (A. **317**, 151).

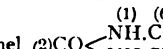






Pyruvil $CO\!<\!\begin{matrix}NH\_C(CH_3)\_NH\\ |\\ NH_2\ CO\text{-----}NH\end{matrix}\!>\!CO$ (?) entsteht durch Erhitzen von Brenztraubensäure und Harnstoff; als Zwischenproduct tritt dabei der Körper $CH_3C(NHCONH_2)_2COOH$ auf (C. 1901 II, 1114).

Uracile werden die Ureïde von β-Aldehydo- und Ketoncarbonsäuren genannt. Von dem einfachsten Uracil der Formel $(2)CO\!<\!\begin{matrix}\overset{(1)}{NH}.\overset{(6)}{CO}\\ \underset{(3)}{NH}.\underset{(4)}{CH}\end{matrix}\!\!>\!CH(5)$



werden die Homologen abgeleitet, deren wichtigstes das 4-Methyluracil, aus Acetessigester und Harnstoff, ist. Das Uracil selber und einige Homologe sind aus den Hydrouracilen (S. 470) durch Bromiren und HBr-Abspaltung erhalten worden (B. **34**, 3751).

Uracil $C_4H_4O_2$, F. 335° u. Z., aus Bromhydrouracil $C_4H_5BrO_2$, dem Bromirungsproduct von Hydrouracil, mittelst Pyridin. Findet sich unter den Spaltungsproducten der *Hefe-Nucleïnsäure* neben

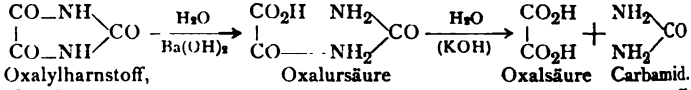
5-**Methyluracil** oder *Thymin*, F. 318—321° u. Z., welches synthetisch aus 5-Methylbromhydrouracil gewonnen wird.

4-**Methyluracil** $CO<^{NH.CO}_{NH.C(CH_3)}>CH$, F. 320° u. Z., aus Acetessigester und Harnstoff bezw. aus β-Ureïdocrotonsäure, aus 4-Methylbromhydrouracil mit Pyridin, ist das Ausgangsmaterial zu einer Synthese der Harnsäure, sowie verschiedener anderer Purinderivate (S. 608). Durch Permanganat wird das 4-Methyluracil zu Acetylharnstoff und Oxalsäure, Oxalursäure und Essigsäure oxydirt. Durch electrolytische Reduction liefert es Methyltrimethylenharnstoff und 1,3-Diaminobutan; $POCl_3$ verwandelt es in 4-Methyl-2,6-dichlorpyrimidin (vgl. S. 608; Bd. II und B. **32**, 1533).

α-**Dimethyluracil**, F. 220°, und β-**Dimethyluracil**, F. 260°, entstehen durch Methylirung von Methyluracil. Beide geben mit MnO_4K oxydirt dieselbe Methyloxalursäure (A. **309**, 260). Weitere als Zwischenproducte beim Aufbau der Harnsäure erhaltene Uracilderivate, wie Nitro-, Amido-, Oxyuracile s. S. 608.

Ureïde oder Carbamide von Dicarbonsäuren.

Die wichtigsten hierher gehörigen Ureïde sind, wie oben bereits erwähnt, die Parabansäure und das Alloxan, welche bei der Oxydation der Harnsäure mit Salpetersäure zuerst erhalten wurden. Durch gemässigte Einwirkung von Alkalien oder Erdalkalien werden diese cyclischen Ureïde durch Hydrolyse in sog. Ursäuren und bei durchgreifender Behandlung mit Alkalien in Harnstoff und Dicarbonsäuren zerlegt, z. B.:



Oxalylharnstoff, Parabansäure — Oxalursäure — Oxalsäure — Carbamid. Harnstoff.

Oxalylharnstoff, *Parabansäure* $CO<^{NHCO}_{NHCO}$, entsteht aus Harnsäure und Alloxan bei der Behandlung mit gewöhnlicher Salpetersäure (A. **182**, 74), sowie synthetisch durch Einwirkung von $POCl_3$ auf Harnstoff und Oxalsäure, oder durch Erhitzen von Oxamid mit Diphenylcarbonat $CO(OC_6H_5)_2$ auf 240° (C. 1900 I, 107). Die Parabansäure ist in Aether unlöslich, aber löslich in Wasser und Alkohol.

Die Salze der Parabansäure werden durch Wasser leicht in oxalursaure Salze umgewandelt. Das Silbersalz $C_3N_2O_3Ag_2$ ist ein krystallinischer Niederschlag.

Oxalylmethylharnstoff, *Methylparabansäure* $C_2H(CH_3)N_2O_3$, F. 149,5°, wird aus Methylharnsäure, Methylalloxan und Theobromin durch Oxydation erhalten. Sie ist auch in Aether löslich.

Oxalyldimethylharnstoff, *Dimethylparabansäure*, *Cholestrophan* $C_3(CH_3)_2N_2O_3$, F. 145°, Kp. 276°, wird aus Dimethylalloxan und aus Theïn durch Oxydation, aus parabansaurem Silber durch Jodmethyl erhalten.

Oxalursäure $NH_2.CO.NHCO.CO_2H$, wird durch Einwirkung von Brom auf Parabansäure gewonnen. Sie bildet ein schwerlösliches krystallinisches Pulver. Beim Kochen mit Alkalien oder Wasser zerfällt sie in Harnstoff und Oxalsäure; beim Erhitzen mit $POCl_3$ auf 200° wird sie wieder in Parabansäure übergeführt.

Abkömmlinge der Oxalursäure. Das **Ammoniumsalz** $C_3H_3N_2O_4.NH_4$ und das **Silbersalz** $C_3H_3N_2O_4Ag$ krystallisiren in glänzenden Nadeln. Der **Aethylester** $NH_2.CO.NH.CO.CO.OC_2H_5$, F. 177°, wird aus dem Silbersalz mit JC_2H_5 und synthetisch aus Harnstoff und Aethyloxalsäurechlorid erhalten. **Oxaluramid, Oxalan** $NH_2CO.NHCOCONH_2$ entsteht aus Oxalursäureester mit NH_3 und beim Schmelzen von Harnstoff mit Oxaminsäureester.

Oxalylguanidin $NH{:}C\begin{<}NHCO\\NHCO\end{>}$ aus Oxalester und Guanidin (B. **26**, 2552; **27**, R. 164).

Malonylharnstoff, *Barbitursäure*, $CO\begin{<}NHCO\\NHCO\end{>}CH_2$ entsteht aus Alloxantin (S. 603) beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure und aus Dibrombarbitursäure durch Reduction mit Natriumamalgam. Synthetisch wird er durch Erhitzen von Malonsäure und Harnstoff mit $POCl_3$ auf 100° oder durch Kochen von Harnstoff mit Natriummalonsäureester in Alkohol (B. **33**, 3383) gebildet. Er krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H_2O in grossen Prismen und wird beim Kochen mit Alkalien in Malonsäure und Harnstoff gespalten. Durch electrolytische Reduction wird er in Hydrouracil und Trimethylenharnstoff (S. 467, 470) übergeführt.

Im Malonylharnstoff kann ähnlich wie in dem Malonsäureester der Wasserstoff der Gruppe CH_2 leicht durch Brom, NO_2 und die Isonitrosogruppe ersetzt werden. Auch bildet er Metallsalze (B. **14**, 1643; **15**, 2846).

Fügt man zu der Lösung von Barbitursäure in Ammoniak Silbernitrat, so wird das Silbersalz $C_4H_2Ag_2N_2O_3$ als weisser Niederschlag gefällt, aus welchem mittelst Methyljodid **α-Dimethylbarbitursäure**, *Dimethylmalonylharnstoff* $CO\begin{<}NH.CO\\NH\ CO\end{>}C(CH_3)_2$, gebildet wird. Letztere schmilzt noch nicht bei 200° und sublimirt leicht. Beim Kochen mit Alkalien wird sie in CO_2, NH_3 und Dimethylmalonsäure zerlegt. Die mit ihr isomere **β-Dimethylbarbitursäure**, *Malonyldimethylharnstoff* $CO\begin{<}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{>}CH_2$, F. 123°, entsteht aus Malonsäure und Dimethylharnstoff mittelst $POCl_3$ oder durch Reduction von Dichlormalonyldimethylharnstoff (B. **27**, 3084). **Malonyldiaethylharnstoff**, F. 52° (B. **30**, 1815).

Malonylguanidin $NH{:}C\begin{<}NH.CO\\NH.CO\end{>}CH_2$, aus Malonsäureester und Guanidin (B. **26**, 2553), liefert analoge Abkömmlinge wie der Malonylharnstoff z. B.

das **Isonitrosomalonylguanidin** $NH{:}C<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>C{:}N.OH$, welches durch H_2S zu **Amidomalonylguanidin** $NH{:}C<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CH.NH_2$ reducirt wird. Aus letzterem entsteht mit cyansaurem Kalium die **Imidopseudoharnsäure**, *Carbamidomalonylguanidin* $NH{:}C<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CH.NH.CO.NH_2$.

Tartronylharnstoff, *Dialursäure* $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CHOH$ entsteht durch Reduction von Mesoxalylharnstoff (Alloxan) mit Zink und Salzsäure, und von Dibrombarbitursäure mit H_2S. Fügt man zu der wässerigen Lösung von Alloxan etwas CNH-Säure und Kaliumcarbonat, so scheidet sich dialursaures Kalium ab, während oxalursaures Kalium gelöst bleibt:

$$2C_4H_2N_2O_4 + 2KOH = \underset{\text{Dialurs. Salz}}{C_4H_3KN_2O_4} + \underset{\text{Oxalurs. Salz.}}{C_3H_3KN_2O_4} + CO_2$$

Die mit der Dialursäure isomere Isodialursäure, welche aus Oxyuracil mit Bromwasser (S. 608) entsteht, wird durch Basen leicht in Dialursäure umgelagert: $CO<\begin{matrix}NH.CH(OH)\\NH.CO\end{matrix}>CO \rightarrow CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CHOH$. Von der Isodialursäure unterscheidet sich die Dialursäure durch ihre leichte Oxydirbarkeit (A. **315**, 246).

Die Dialursäure krystallisirt in Nadeln oder Prismen, reagirt stark sauer und bildet Salze mit 1 oder 2 Aeq. der Metalle. An der Luft färbt sie sich roth, absorbirt Sauerstoff und geht in Alloxantin über:

$$2C_4H_4N_2O_4 + O = C_8H_4N_4O_7 + 2H_2O.$$

Tartronyldimethylharnstoff $CO<\begin{matrix}N(CH_3)CO\\N(CH_3)CO\end{matrix}>CHOH$ schmilzt gegen 170° unter Zersetzung (B. **27**, 3082).

Nitromalonylharnstoff, *Nitrobarbitursäure*, *Dilitursäure* $CO<\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}>CH.NO_2$ oder $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>C{:}NOOH$ (C. 1897 II, 266) entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Barbitursäure und durch Oxydation von Violursäure (B. **16**, 1135). Sie krystallisirt mit $3H_2O$ und vermag 3 Wasserstoffatome gegen Metalle auszutauschen. **Nitromalonyldimethylharnstoff** schmilzt bei 148° (B. **28**, R. 321).

Amidomalonylharnstoff, *Amidobarbitursäure*, *Uramil*, *Dialuramid*, *Murexan* $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CHNH_2$ entsteht durch Reduction von Nitro- und Isonitroso-barbitursäure sowie von Alloxanphenylhydrazon (S. 602), durch Kochen von Thionursäure mit Wasser, und wird aus Alloxantin (S. 603) beim Kochen mit Salmiaklösung gewonnen. Das Alloxan bleibt in Lösung, während Uramil sich abscheidet. Es löst sich wenig in heissem Wasser und krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die sich an der Luft roth färben. Beim Kochen der Lösung mit Ammoniak entsteht Murexid (S. 603). Durch Salpetersäure wird Uramil in Alloxan verwandelt.

Methyluramile. Um die Stellung der Methyle auszudrücken bezeichnet man die Kohlenstoff- und Stickstoffatome als Uramils mit den Zahlen 1—7 nach dem sich an die Numerirung des Harnsäure-(Purin-)kerns (S. 606) sich anschliessenden Schemas: $2C<\begin{matrix}\overset{1}{N}-\overset{6}{C}\\\underset{3}{N}-\underset{4}{C}\end{matrix}>\overset{5}{C}-\overset{7}{N}$.

handeln sind. Diese genetischen Beziehungen werden durch das nachfolgende Schema zum Ausdruck gebracht:

1,3-Dimethyluramil $CH<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}>CH.NH_2$ schmilzt bei 200° unter Zersetzung, es entsteht aus dem **dimethylthionursauren Ammonium** $CO[N(CH_3)CO]_2CH.NH.SO_3NH_4 + 2H_2O$, — dem Einwirkungsproduct von Ammoniak, Schwefeldioxyd und Ammoniumcarbonat auf eine Dimethylalloxanlösung mit Salzsäure (B. **27**, 3088). **1,3,7-Trimethyluramil** zersetzt sich bei raschem Erhitzen gegen 200°, es entsteht aus Dimethylalloxan mit Methylaminsulfit und dann mit Salzsäure (B. **30**, 564). **1,3-Diaethyluramil** B. **30**, 1821.

Pseudoharnsäure, *Carbamidomalonylharnstoff* $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CHNHCO NH_2$. Das Ammoniumsalz dieser Verbindung entsteht aus Uramil und Harnstoff bei 180°, das Kaliumsalz aus Uramil oder aus Murexid mit Kaliumcyanat.

Methylpseudoharnsäuren entstehen aus den entsprechenden Methyluramilen, die zu diesem Zweck nicht isolirt zu werden brauchen, beim Behandeln mit cyansaurem Kalium. Sie gehen unter Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit schmelzender Oxalsäure auf 150°, oder beim Kochen mit Salzsäure in die entsprechenden Harnsäuren über. Man hat auf diese Weise erhalten:

7-Monomethylpseudoharnsäure, 1,3-Dimethylpseudoharnsäure, 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure (B. **30**, 559), **1,3-Diaethylpseudoharnsäure** (B. **30**, 1823).

Phenylpseudoharnsäure $(C_4H_3O_3)NH.CONHC_6H_5$ aus Uramil und Phenylcyanat (C. 1900 I, 806).

Thiouramil $CO<\begin{matrix}NH\_C(SH)\\NH\_CO\end{matrix}>C.NH_2$ entsteht beim Erhitzen einer Lösung von harnsaurem Kalium mit Schwefelammonium auf 155—160° (B. **28**, R. 909; A. **288**, 157). Es ist eine starke Säure, deren Lösung einen Fichtenspahn orange färbt und die Murexidprobe (S. 603) gibt. Salpetersäure oxydirt es zu Schwefelsäure und Alloxan. **Thiodimethyluramil** $CO<\begin{matrix}N(CH_3).C(SH)\\N(CH_3).CO\end{matrix}>C.NH_2$.

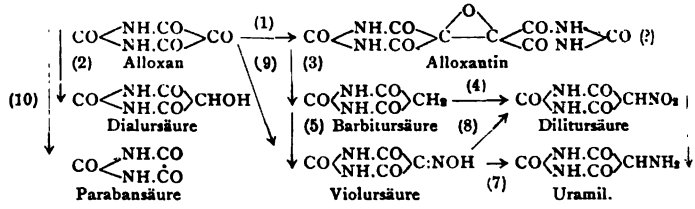
β-Thiopseudoharnsäure $CO<\begin{matrix}NH.C(SH)\\NH\ CO\end{matrix}>C.NHCO.NH_2$ aus Thiouramil und cyansaurem Kalium (A. **288**, 171).

Alloxan, *Mesoxalylharnstoff* $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 3H_2O$ entsteht durch gemässigte Oxydation von Harnsäure oder Alloxantin mit Salpetersäure, Chlor oder Brom.

Das Alloxan krystallisirt aus warmem Wasser mit 4 Mol. H_2O in grossen glänzenden rhombischen Prismen, die an der Luft unter Abscheidung von $3H_2O$ verwittern; das letzte Mol. Wasser ist, ähnlich wie in der Mesoxalsäure, fester gebunden (vgl. S. 588) und entweicht erst bei 150°.

Es ist in Wasser leicht löslich, reagirt stark sauer und besitzt einen unangenehmen Geschmack. Die Lösung färbt die Haut nach einiger Zeit purpurroth. Eisenoxydulsalze färben die Lösung tief indigoblau. Fügt man zur wässerigen Lösung etwas CNH-Säure und Ammoniak, so zerfällt das Alloxan in CO_2, Dialursäure und Oxaluramid (S. 599), das sich als weisser Niederschlag abscheidet (Reaction auf Alloxan).

Das Alloxan bildet den Ausgangspunkt für die Gewinnung zahlreicher Umwandlungsproducte (Baeyer, A. **127**, 1, 199; **130**, 129), die theilweise vor dem Alloxan zu erwähnen waren, theilweise im Anschluss an dasselbe abzu-



(1) Durch Reductionsmittel, wie HJ-Säure ($SnCl_2$, H_2S, Zn und HCl Säure) wird das Alloxan in der Kälte in *Alloxantin* (S. 603), (2) beim Erwärmen in *Dialursäure* (S. 600) übergeführt. (3) Alloxantin geht beim Erwärmen mit conc. SO_4H_2 in *Barbitursäure* (S. 599), (4) diese mit rauchender Salpetersäure in *Dilitursäure* (S. 600), (5) mit Kaliumnitrit in *Violursäure* (s. w. u.) über. (6) (7) Durch Reduction von Dilitursäure und Violursäure entsteht *Uramil* (S. 600). (8) Durch Oxydation von Violursäure wird Dilitursäure erhalten. (9) Aus Alloxan bildet sich mit NH_2OH sein Oxim, die Violursäure. (10) Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Alloxan zu *Parabansäure* (S. 598) und CO_2 oxydirt.

Mit den primären Alkalisulfiten vereinigt sich Alloxan, ähnlich der Mesoxalsäure, zu krystallinischen Verbindungen, wie $C_4H_2N_2O_4$, $SO_3KH + H_2O$. Das reine Alloxan hält sich unverändert, bei Gegenwart von wenig Salpetersäure aber wird es in Alloxantin verwandelt. Durch Alkalien, Kalk oder Barytwasser wird es schon in der Kälte in Alloxansäure übergeführt. Die wässerige Lösung zersetzt sich allmählich, schneller beim Kochen, in Alloxantin, Parabansäure und CO_2. **Alloxanphenylhydrazon**, F. 284° (B. **24**, 4140; **31**, 1972). **Alloxansemicarbazid** (B. **30**, 131). Ueber die Einwirkung von o-Diaminen auf Alloxan vgl. B. **26**, 540, von Pyrazolonderivaten s. A. **255**, 230.

Methylalloxan $CO<\begin{matrix}N(CH_3)-CO\\NH-CO\end{matrix}>CO$ entsteht durch Oxydation von Methylharnsäure. **Dimethylalloxan** $CO<\begin{matrix}N(CH_3).CO\\N(CH_3).CO\end{matrix}>CO$ wird durch Einwirkung von ClO_3K und HCl Säure auf Theïn und durch Oxydation von Tetramethylalloxantin erhalten (B. **27**, 3082). Durch Kochen mit Salpetersäure liefern sie Methyl- und Dimethylparabansäure. **Diaethylalloxan** B. **30**, 1814.

Dibrommalonylharnstoff, *Dibrombarbitursäure* $CO<\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}>CBr_2$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf Barbitursäure, auf Nitro-, Amido- und Isonitrosobarbitursäure.

Oximidomesoxalylharnstoff, *Isonitrosobarbitursäure*, *Violursäure* $CO<\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}>C{=}NOH$, das Oxim des Alloxans, das erste »Ketoxim«, das bekannt wurde, entsteht sowohl aus Barbitursäure mit Kaliumnitrit, als aus Alloxan mit Hydroxylamin. Die Violursäure bildet mit Metallen blauviolett- und gelbgefärbte Salze (B. **32**, 1723). Sie zerfällt beim Erhitzen mit Alkalien in Harnstoff und Isonitrosomalonsäure (S. 589). **Oximidomesoxalyldimethylharnstoff**, F. 141° (B. **28**, 3142; R. 912). **Diaethylviolursäure** B. **30**, 1816.

Thionursäure $CO<\begin{matrix}NHCO\\NHCO\end{matrix}>C<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}$, *Sulfamidobarbitursäure*, entsteht aus Isonitrosobarbitursäure und aus Alloxan beim Erwärmen mit Ammoniumsulfit. **Dimethylthionursäure** s. B. **27**, 3086.

Alloxansäure $NH_2.CO.NH.CO.CO.CO_2H$. Das Baryumsalz $C_4H_2N_2$

$O_5Ba + 4H_2O$ entsteht durch Einwirkung von warmem Barytwasser auf Alloxan. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure gewinnt man aus dem Baryumsalz die freie Alloxansäure, eine strahlig krystallinische, leicht lösliche Masse. Sie stellt eine zweibasische Säure dar, indem der Wasserstoff sowohl der Carboxyl- als auch der Imidgruppe durch Metalle ersetzbar ist. Beim Kochen der Salze mit Wasser zerfallen sie in Harnstoff und Salze der Mesoxalsäure (S. 588).

Diureïde. Aus den Ureïden: Parabansäure, Alloxan und Dimethylalloxan entstehen bei der Reduction durch Vereinigung je zweier Molecüle dieser Verbindungen die Diureïde: Oxalantin, Alloxantin und Amalinsäure, die wahrscheinlich zu den einfachen Ureïden in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie Tetramethylaethylenoxyd (S. 345), das Anhydrid des Pinakons, zu Aceton.

Oxalantin. *Leucotursäure* $C_6H_6N_4O_6$ entsteht aus Parabansäure durch Reduction.

Alloxantin $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>C\overset{O}{—}C<\begin{matrix}CO.NH\\CO.NH\end{matrix}>CO + 3H_2O$ (?) entsteht 1. aus Alloxan durch Reduction mit $SnCl_2$, Zink und Salzsäure oder H_2S; 2. durch Vereinigung von Alloxan mit Dialursäure; 3. aus Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure (A. **147**, 367); 4. aus Convicin, einer in den Saubohnen, *Vicia Faba minor*, und in den Wicken, *Vicia sativa*, aufgefundenen Verbindung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure (B. **29**, 2106). Es krystallisirt aus heissem Wasser mit $3H_2O$ in kleinen harten Prismen und färbt sich in ammoniakhaltiger Luft roth. Die Lösung reagirt sauer, wird durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau gefärbt und gibt mit Barytwasser einen violetten Niederschlag, der beim Kochen in ein Gemenge der Baryumsalze von Alloxansäure und Dialursäure verwandelt wird. Kocht man Alloxantin mit verdünnter Schwefelsäure, so geht es in das Ammoniumsalz der **Hydurilsäure** $C_8H_6N_4O_6 + 2H_2O$ über; mit Cyanamid verbindet es sich zu **Isoharnsäure** $CO<\begin{matrix}NH.CO\\NH.CO\end{matrix}>CH.NH.CN$, welche beim Kochen mit Salzsäure Harnsäure, mit Schwefelammon die sog. **γ-Thiopseudoharnsäure** $(C_4O_3H_3N_2)NH.CS.NH_2$ liefert (B. **35**, 2563).

Tetramethylalloxantin, *Amalinsäure* $C_8(CH_3)_4N_4O_7$ entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chlorwasser auf Theïn, oder leichter durch Reduction von Dimethylalloxan (S. 602) mittelst Schwefelwasserstoff (A. **215**, 258).

Purpursäure $CO<\begin{matrix}NH\_CO\\NH\_CO\end{matrix}>C\overset{NH}{—}C<\begin{matrix}CO\_NH\\CO\_NH\end{matrix}>CO$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen durch Mineralsäuren sogleich in Alloxan und Uramil zerfällt. Ihr Ammoniumsalz $C_8H_4(NH_4)N_5O_6 + H_2O$ stellt das als Farbstoff angewandte **Murexid** dar. Dasselbe entsteht: 1. beim Erhitzen von Alloxantin auf 100° in Ammoniakgas; 2. beim Mengen ammoniakalischer Lösungen von Alloxan und Uramil; 3. beim Eindampfen von Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak (Murexidreaction: C. 1898 I, 665).

Das Murexid krystallisirt mit 1 Mol. H_2O in vierseitigen Tafeln oder Prismen von goldgrüner Farbe und löst sich in Wasser mit purpurrother Farbe; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Kalilauge löst es sich mit dunkelblauer Farbe; beim Kochen wird die Lösung unter Entwicklung von NH_3 entfärbt.

Harnsäure $C_5H_4N_4O_3 = \begin{matrix}NH\_CO\\ \dot{C}O\quad \dot{C}\_NH\\ \dot{N}H\_\ddot{C}\_NH\end{matrix}>CO$, ein weisses krystallinisches sandiges Pulver, wurde 1776 von Scheele in Harnsteinen

entdeckt. Sie findet sich im Muskelsafte, Blut und Harn namentlich der Fleischfresser, während die pflanzenfressenden Thiere meist Hippursäure abscheiden; ferner in den Excrementen der Vögel, also im Guano (25 pCt.), der Schlangen und Insecten. Beim Stehen von Harn an der Luft scheidet sich Harnsäure aus; in krankhaften Zuständen geschieht das auch im Organismus (Bildung von Harnsteinen und Gelenkverdickungen).

Geschichte (B. **32**, 435). Entdeckt wurde die Harnsäure 1776 in Blasensteinen und im Harn des Menschen von Scheele und gleichzeitig von Bergmann. 1826 zeigten Liebig und Wöhler, dass sich von der Harnsäure aus zahlreiche Umwandlungsproducte gewinnen lassen, deren Constitution und damit ihre Beziehungen zueinander Baeyer 1863 und 1864 grossentheils aufklärte. Im Anschluss an Versuche von A. Strecker stellte alsdann Medicus 1875 die oben mitgetheilte Structurformel für die Harnsäure auf. Gestützt wurde diese Formel 1882 durch E. Fischer's Untersuchung der methylirten Harnsäuren.

Bestätigt wurden die auf analytischem Wege gewonnenen Ergebnisse durch den von R. Behrend und O. Roosen 1888 ausgeführten Aufbau der Harnsäure, bei dem sie vom Acetessigester und Harnstoff ausgingen (S. 608). Die vorher (1882—1887) von Horbaczewski bei hoher Temperatur mit sehr geringer Ausbeute bewirkten Synthesen der Harnsäure: nämlich durch Zusammenschmelzen von Glycocoll, Trichlormilchsäureamid u. a. m. mit Harnstoff, gestatteten keinen Rückschluss auf die Constitution. 1895 lehrten E. Fischer und Lorenz Ach die früher von A. Baeyer synthetisch dargestellte Pseudoharnsäure S. 601 durch schmelzende Oxalsäure in Harnsäure umwandeln.

Darstellung. Man stellt die Harnsäure aus Guano oder aus Schlangenexcrementen dar.

Eigenschaften. Die Harnsäure bildet kleine Krystallschuppen. Sie ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in Wasser; 1 Th. braucht zur Lösung 88000 Th. Wasser von 18° (C. 1900 II, 42), 1800 Th. von 100°. Die Lösungen bleiben lange übersättigt; Anwesenheit von Salzen, wie Natriumphosphat und Borax, erhöht sehr die Löslichkeit. Aus der Lösung in conc. Schwefelsäure (B. **34**, 263) wird sie durch Wasser wieder ausgefällt. Dampft man Harnsäure mit etwas Salpetersäure zur Trockne ein, so hinterbleibt ein gelber Rückstand, der durch Ammoniak purpurroth, durch Kali- und Natronlauge violett gefärbt wird (Murexidreaction, S. 603). Beim Erhitzen zerfällt die Harnsäure in NH_3, CO_2, Harnstoff und Cyanursäure. Besonders wichtig wurde für die Chemie der Körper der Harnsäuregruppe die Einwirkung von Chlorphosphor und Phosphoroxychlorid auf Harnsäure und Alkylharnsäuren. Die eintretende Reaction ist der Umwandlung der Säureamide in Imidchloride zu vergleichen. Die erhaltenen Chlorverbindungen sind

sehr reactionsfähig, indem sich das Chlor gegen Aethoxyl, Hydroxyl, Sulfhydryl, Amino, Jod und zum Theil auch gegen Wasserstoff austauschen lässt; sie vermitteln vielfach die genetischen Beziehungen der Körper der Harnsäuregruppe unter einander (B. **32**, 445).

Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff unter Druck geht die Harnsäure in das sog. Thioxanthin $\begin{matrix}NH.CO.C.NH\\ CO.NH\,\dot{C}\!-\!N\end{matrix}\!>\!CSH$ über, das auch aus der γ-Thiopseudoharnsäure (S. 603) durch Kochen mit Mineralsäuren entsteht (C. 1902 I, 548; B. **35**, 2563). Mit Schwefelammonium erhitzt gibt die Harnsäure Thiouramil (S. 601). Durch elektrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung wird sie in eine neutrale Substanz der Formel $CO\!<\!\begin{matrix}NH.CH_2.CH.NH\\ NH\!-\!\!-\!\!-\!CH.NH\end{matrix}\!>\!CO$ (?), **Puron** genannt, übergeführt; daneben entsteht das isomere Alkali- und Säurelösliche Isopuron, das auch aus dem Puron durch Umlagerung gewonnen werden kann, und **Tetrahydroharnsäure** $C_5H_8N_4O_3$. Aehnliche Producte werden auch aus den methylirten Harnsäuren (s. u.) erhalten (B. **34**, 258). Mit Formaldehyd verbindet sich die Harnsäure zu **Mono-** und **Diformaldehydharnsäure** (A. **299**, 340).

Salze. Die Harnsäure ist eine schwache zweibasische Säure. Ihre sauren Alkalisalze entstehen mit Alkalicarbonaten und sind schwer löslich. Die neutralen Alkalisalze werden durch Auflösen der Harnsäure in Alkalilaugen erhalten. Aus diesen Lösungen fällt CO_2 die sauren Alkalisalze:

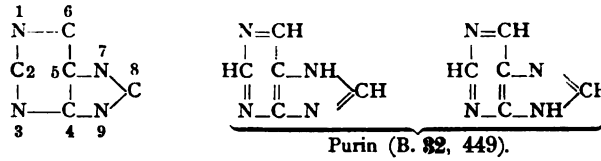
$C_5H_3N_4O_3K$, ist in 800 Theilen Wasser von 20° löslich;
$C_5H_3N_4O_3Na$ und $C_5H_3N_4O_3NH_4$ sind noch schwerer löslich.

Leichter löslich ist das saure Lithionsalz (Lipowitz), nämlich in 368 Theilen Wasser von 19° (A. **122**, 241), weshalb man lithionhaltige Mineralwässer bei Leiden anwendet, welche auf die Ablagerung von Harnsäure zurückzuführen sind. Weit übertroffen an Löslichkeit wird das Lithionsalz durch das Piperazinsalz der Harnsäure $C_5H_4N_4O_3.NH\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2\\ CH_2.CH_2\end{matrix}\!>\!NH$ (Finzelberg), welches sich in 50 Theilen Wasser von 17° auflöst (B. **23**, 3718). Noch löslicher ist das Lysidin- oder Methylglyoxalidinsalz der Harnsäure (Ladenburg), nämlich 1 Theil in 6 Theilen Wasser (B. **27**, 2952).

Methylharnsäuren. (B. **32**, 2721; A. **309**, 260). Die vier Wasserstoffatome der Harnsäure lassen sich durch Methyle ersetzen. In sämmtlichen Methylharnsäuren stehen die Methyle am Stickstoff, auch in der Tetramethylharnsäure, was im Verein mit dem Ab- und Aufbau der Harnsäure für die Formel I spricht, ohne indessen nach unseren heutigen Anschauungen Formeln wie die Formel II und ähnliche auszuschliessen:

I. $\begin{matrix}NH\!-\!CO\\ CO\quad C\!-\!NH\\ NH\!-\!C\!-\!NH\end{matrix}\!>\!CO$ II. $\begin{matrix}N\!=\!C.OH\\ HO.C\quad C\!-\!NH\\ N\!-\!C\!-\!N\end{matrix}\!>\!C.OH.$

Um die Stellung der Methyle in den Methylharnsäuren und die Constitution anderer Verbindungen, die denselben Heterozwillingsring enthalten, einheitlich zu bezeichnen, schlug E. Fischer vor, die Kohlenstoff- und Stickstoffatome des in der Harnsäure und in den ihr verwandten Körpergruppen enthaltenen Kernes zu nummeriren und die Wasserstoffverbindung des Kernes C_5N_4, der zwei Formeln zukommen können, »*Purin*« (von *purum* und *uricum* abgeleitet) zu nennen:



Purin (B. **32**, 449).

Methylharnsäuren werden durch Behandlung von harnsauren und methylharnsauren Blei- und Kaliumsalzen mit Jodmethyl, aus Formaldehydverbindungen der Harnsäure (S. 605) durch Reduction (C. **1900 II**, **459**), sowie aus den entsprechenden Pseudoharnsäuren (S. 601) durch Wasserabspaltung erhalten. Während nach Formel I für Harnsäure (s. o.) nur vier isomere Monomethylharnsäuren denkbar sind, kennt man sechs isomere, ferner sechs Di- und vier Trimethylharnsäuren und eine Tetramethylharnsäure.

9-**Methylharnsäure** (β-) entsteht neben 1- oder 3-**Methylharnsäure** (α-) aus Harnsäure; erstere gibt mit Salpetersäure Alloxan, letztere Methylalloxan, beide geben mit Salzsäure erhizt Glycocoll. 7-**Methylharnsäure** (γ-) aus 7-Methylpseudoharnsäure (S. 601). Structuridentisch aber in den Eigenschaften z. Th. verschieden von der α-(oder 3-)Methylharnsäure sind die δ-**Methylharnsäure** aus 1,4-Dimethyluracil (A. **309**, 260) und die ζ-**Methylharnsäure**, die neben der α- und β-Säure bei der Methylirung der Harnsäure sich bildet. 1-**Methylharnsäure** (ε-) entsteht auch aus Monomethylalloxan (B. **32**, 2721), α-, δ- und ζ-Methylharnsäure geben dasselbe Methylallantoïn, ε- und γ-Methylharnsäure geben ein zweites davon verschiedenes Methylallantoïn.

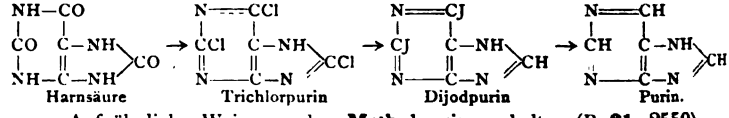
3,9-**Dimethylharnsäure** (α-) aus basisch-harnsaurem Blei und Jodmethyl. 7,9-**Dimethylharnsäure** (β-) s. B. **17**, 1780. 1,3-**Dimethylharnsäure** (γ-) aus 1,3-Dimethylpseudoharnsäure (S. 601), sowie aus 1,3-Dimethyl-4,5-diaminouracil, s. auch Theophyllin (S. 613). 3,7-**Dimethylharnsäure** (δ-) aus 7-Methylharnsäure s. auch Theobromin (S. 612). 1,7-**Dimethylharnsäure** aus 1,7-Dimethylpseudoharnsäure. 1,9-**Dimethylharnsäure** (B. **32**, 464).

1,3,7-**Trimethylharnsäure** aus 1,3,7-Trimethylpseudoharnsäure (α-), ist identisch mit Hydroxycaffeïn (B. **30**, 567). 3,7,9-**Trimethylharnsäure** (α-) aus 7,9-Dimethylharnsäure. 1,3,9-**Trimethylharnsäure** aus 1,3-Dimethylharnsäure. 1,7,9-**Trimethylharnsäure** (B. **32**, 466).

Tetramethylharnsäure aus den Kaliumsalzen der Trimethylharnsäuren und Jodmethyl. Isomer mit Tetramethylharnsäure ist das **Methoxycaffeïn** oder 1,3,7-**Trimethyl-2,6-dioxy-8-methoxypurin**, das aus Brom- oder Chlorcaffeïn durch methylalkoholische Natronlauge entsteht (B. **32**, 467).

Phenylharnsäure aus Phenylpseudoharnsäure (S. 601) s. C. **1900** I, 806.

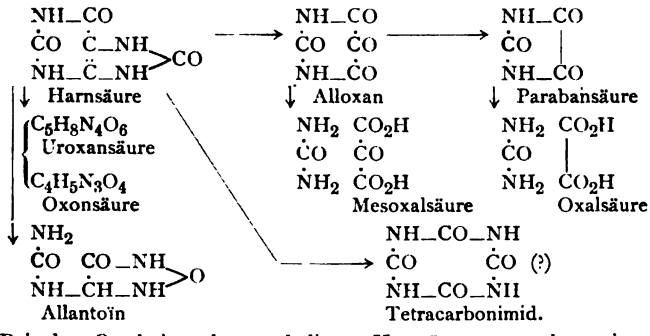
Purin $C_5N_4H_4$, F. 216°, der Grundkörper der Harnsäuregruppe (siehe oben), ist gleichzeitig Säure und starke Base. Purin ist sehr leicht löslich in Wasser und beständig gegen Oxydationsmittel. Aus Harnsäure konnte es nicht unmittelbar erhalten werden, sondern durch Umwandlung der Harnsäure mit $POCl_3$ (S. 604) in **Trichlorpurin**, das mit Jodwasserstoff bei 0° 2,6-**Dijodpurin** gibt. Letzteres gibt mit Zinkstaub und Wasser reducirt Purin.



Auf ähnliche Weise wurden **Methylpurine** erhalten (B. **31**, 2550).

Die Oxydation der Harnsäure.

Durch Oxydation der Harnsäure mit gewöhnlicher Salpetersäure entstehen Mesoxalylharnstoff oder Alloxan und Oxalylharnstoff oder Parabansäure. Durch gemässigte Oxydation, bei der Einwirkung kalter Salpetersäure oder von Kaliumchlorat und Salzsäure, zerfällt die Harnsäure in Mesoxalylharnstoff und Harnstoff. Lässt man Kaliumpermanganat oder Jod in Kalilauge (B. **27**, R. 902) auf die Harnsäure einwirken, so ensteht Allantoïn. Durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das Natriumsalz der Harnsäure entsteht ein Körper $C_4H_4N_4O_4$, Tetracarbonimid, eine schwache vierbasische Säure (B. **34**, 4130). Oxydirt man die Harnsäure durch Einwirkung von Luft oder Kaliumpermanganat (B. **27**, R. 887; **28**, R. 474) auf ihre alkalische Lösung, so bilden sich Uroxansäure $C_5H_8N_4O_6$ und aus dieser durch Alkali Oxonsäure $C_4H_5N_3O_4$, zwei Verbindungen, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit aufgeklärt ist. Diese Reactionen stellt das folgende Schema dar, in welches auch die Aufspaltung des Alloxans und der Parabansäure aufgenommen ist:



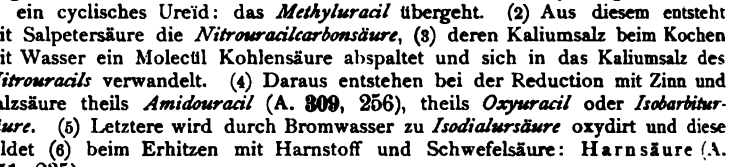
Bei der Oxydation der methylirten Harnsäuren entstehen einerseits methylirte Alloxane, andererseits methylirte Harnstoffe je nach der Stellung der Methylgruppe: Reactionen, die leicht verständlich sind unter Annahme der obigen Constitutionsformel der Harnsäure.

Die Harnsäure ist das Diureïd der hypothetischen Verbindung: $CO{=}C(OH){-}CO_2H$ oder $C(OH)_2{=}C(OH){-}CO_2H$, der Pseudoform des Halbaldehyds der Mesoxalsäure $CHO{-}CO{-}CO_2H$ (S. 570).

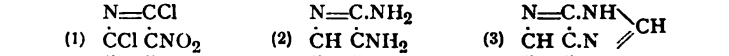
Aufbau der Harnsäure 1. aus Acetessigester und 2. aus Malonsäure, 3. aus Cyanacetylharnstoff.

1. Aus Acetessigester: (1) Acetessigester und Harnstoff verbinden sich miteinander zu β-*Uramidocrotonsäureester*, der bei der Verseifung mit Kali-

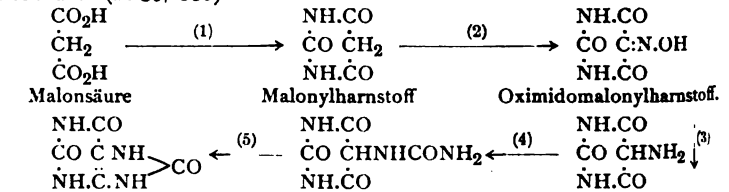
lauge eine Säure liefert, welche in freiem Zustand unter Abspaltung von Wasser in ein cyclisches Ureïd: das *Methyluracil* übergeht. (2) Aus diesem entsteht mit Salpetersäure die *Nitrouracilcarbonsäure*, (3) deren Kaliumsalz beim Kochen mit Wasser ein Molecül Kohlensäure abspaltet und sich in das Kaliumsalz des *Nitrouracils* verwandelt. (4) Daraus entstehen bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure theils *Amidouracil* (A. **209**, 256), theils *Oxyuracil* oder *Isobarbitursäure*. (5) Letztere wird durch Bromwasser zu *Isodialursäure* oxydirt und diese bildet (6) beim Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure: Harnsäure (A. **251**, 235).



Im Anschluss an diese Synthese mögen die vom Methyluracil ausgehenden Synthesen einiger anderer *Purin*derivate Erwähnung finden: das durch Nitriren des Methyluracils mittelst Salpeter-Schwefelsäure entstehende 5-Nitromethyluracil wird durch $POCl_3$ in Methylnitrodichlorpyrimidin (1) übergeführt, welches mit NH_3 in der Kälte Methylnitroamidochlorpyrimidin, bei 100° Methylnitrodiamidopyrimidin liefert. Durch Reduction dieser Substanzen erhält man Methyldiamidopyrimidin (2) und Methyltriamidopyrimidin, welche durch Erhitzen mit Ameisensäure: 6-Methylpurin (3) und 6-Methyl-2-amidopurin, durch Condensation mit Harnstoff und mit Thioharnstoff die entsprechenden Oxy- und Thio-purinderivate liefern (B. **34**, 1234):

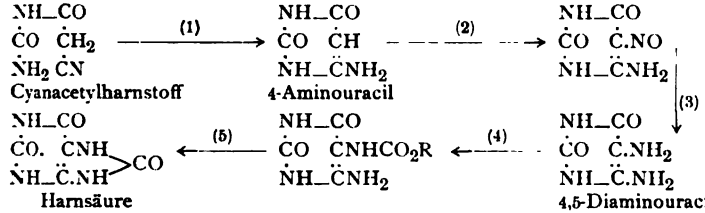


2. Aus Malonsäure: (1) Harnstoff und Malonsäure geben mit $POCl_3$ bei 100° Malonylharnstoff, den (2) salpetrige Säure in Oximidomalonylharnstoff oder Violursäure überführt. (3) Durch Reduction entsteht aus Violursäure: Amidomalonylharnstoff oder Uramil, das sich (4) mit cyansaurem Kalium in Pseudoharnsäure verwandelt. (5) Entzieht man der Pseudoharnsäure mit schmelzender Oxalsäure oder kochender Salzsäure Wasser, so geht sie in Harnsäure über (B. **30**, 559):



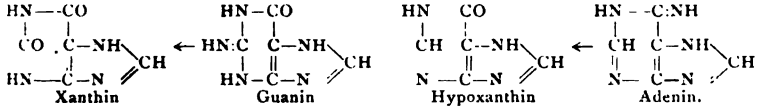
Da man von Alloxan und von Dimethylalloxan ausgehend methylirte Pseudoharnsäuren darstellen kann, so lassen sich auf diesem Wege auch methylirte Harnsäuren synthetisch gewinnen.

3. **Aus Cyanacetylharnstoff:** Harnstoff und Cyanessigsäure werden mittelst $POCl_3$ zu Cyanacetylharnstoff vereinigt; letzterer wird durch Natronlauge (1) zu 4-Aminouracil oder 4-Amino-2,6-dioxypyrimidin isomerisirt. Das 4-Aminouracil gibt mit salpetriger Säure (2) eine Nitrosoverbindung, welches durch Schwefelammon (3) zu 4,5-Diaminouracil reducirt wird. Das Diamin liefert mit Chlorkohlensäureester und Natronlauge (4) ein Urethan, das durch Erhitzen seiner Na-Verbindung auf 180—190° (5) in das Natriumsalz der Harnsäure übergeführt wird (W. Traube, B. **33**, 3035):



Die Synthesese ist der weiteren Verallgemeinerung zugänglich: 1. Ersetzt man den Harnstoff bei der Condensation mit Cyanessigsäure durch methylirte Harnstoffe, so erhält man methylirte Harnsäuren. 2. Ersetzt man den Chlorkohlensäureester bei (4) durch Ameisensäure, so erhält man Formyldiaminouracile, die durch Erhitzen ihrer Na-Verbindungen Xanthin bez. methylirte Xanthine (s. u.) liefern. 3. Condensirt man schliesslich statt Harnstoff Guanidin mit Cyanessigsäure zu Cyanacetylguanidin, so lässt sich letzteres in analoger Weise glatt in Guanin (S. 611) überführen.

Xanthingruppe. In naher Beziehung zur Harnsäure stehen Guanin, Xanthin, Hypoxanthin und Adenin, welche, gleich der Harnsäure, als Producte des rückschreitenden Stoffwechsels im thierischen Organismus vorkommen; Xanthin und Hypoxanthin finden sich auch im Theeextract. Die Körper der Xanthingruppe finden sich auch im Rübensaft (B. **29**, 2645).



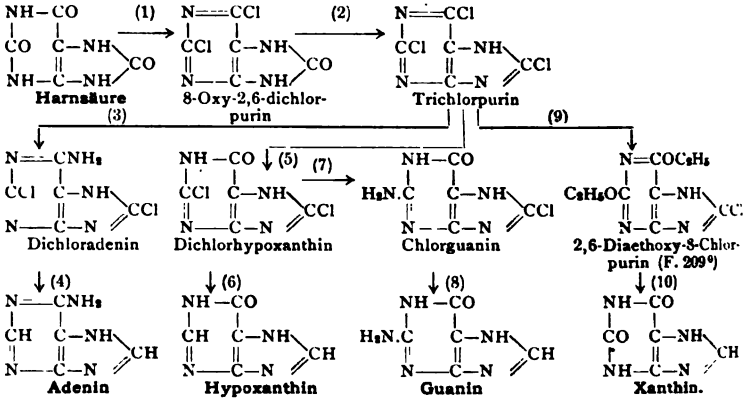
Das Guanin wird durch salpetrige Säure in Xanthin übergeführt und gibt durch Spaltung Guanidin (S. 481); es ist daher als Xanthin aufzufassen, in welchem an Stelle eines Harnstoffrestes sich ein Guanidinrest befindet, d. h. der Sauerstoff einer CO-Gruppe durch Imid NH vertreten ist. Das Adenin steht zum Hypoxanthin in einem ähnlichen Verhältniss, wie das Guanin zu dem Xanthin, indem es durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeführt wird.

Umwandlung der Harnsäure in Xanthin, Guanin, Hypoxanthin und Adenin.

Aus harnsaurem Kalium gewinnt man mit Phosphoroxychlorid das **8-Oxy-2,6-dichlorpurin,** das nochmals mit Phosphoroxychlorid behandelt in das **2,6,8-Trichlorpurin,** F. 188°, übergeht. Letzteres ist eine schwache Säure und gibt bei der Methylirung ein Gemisch der beiden isomeren Methyltrichlorpurine.

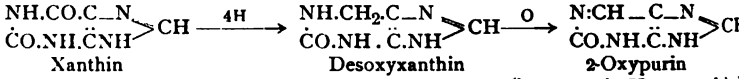
Die Cl-Atome 2 und 6 werden unter dem Einflusse von Alkalien leicht substituirt durch OH, OC_2H_5, NH_2; das Cl-Atom 8 kann durch rauchende HCl, aber nicht durch Alkalien gegen OH ausgetauscht werden. Auf dieses

Verhalten gründet sich die Synthese des Xanthins, Guanins, Hypoxanthins und Adenins aus der Harnsäure (B. **30**, 2220, 2226): Harnsäure wird (1) durch $POCl_3$ in 8-**Oxy**-2,6-**dichlorpurin** und dieses ebenso (2) in **Trichlorpurin** übergeführt; letzteres gibt mit wässrigem NH_3 bei 100° (3) **Dichloradenin**, mit wässrigem KOH bei 100° (5) **Dichlorhypoxanthin**, mit $NaOC_2H_5$ (9) 2,6-**Diaethoxy**-8-**chlorpurin**; aus diesen 3 Substanzen erhält man durch Reduction mit HJ: (4) *Adenin*, (6) *Hypoxanthin* und (10) *Xanthin*; ferner liefert Dichlorhypoxanthin mit heissem, alkoholischem NH_3 (7) **Chlorguanin** und dieses mit HJ (8) *Guanin*.



Synthetisch wurden Xanthin und Guanin auch aus Cyanacetylharnstoff und Cyanacetylguanidin gemäss Schema 3 der Harnsäuresynthesen (S. 609) aufgebaut.

Durch electrolytische Reduction in schwefelsaurer Lösung werden das Xanthin und die methylirten Xanthine (s. u.) unter Ersatz des O-Atoms in 6-Stellung durch 2H-Atome in Desoxy-Verbindungen übergeführt, die durch Oxydation leicht 2H-Atome wieder verlieren unter Bildung von Oxypurinen; ebenso gibt Guanin Desoxyguanin und dieses 2-Aminopurin, isomer mit Adenin (Tafel B. **38**, 3369; **34**, 1165):



Xanthin, 2,6-*Dioxypurin* $C_5N_4H_4O_2$ (Constitutionsformel s. o.) findet sich in geringer Menge in vielen thierischen Secreten, so im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen; ferner auch im Theeextract. Es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Guanin in schwefelsaurer Lösung (B. **32**, 468). Aus dem Natriumsalz des Formyl-4,5-diaminouracils (s. o.) entsteht es durch Erhitzen auf 220°. Es bildet eine weisse amorphe Masse, die in kochendem Wasser etwas löslich ist und mit Säuren und Basen Verbindungen eingeht. Es löst sich leicht in kochendem Ammoniak; aus der Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O_2 + H_2O$. Die entsprechende Bleiverbindung wird beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° in Theobromin (Dimethylxanthin) übergeführt. Durch Methylirung in wässriger alkalischer Lösung geht es in Caffeïn über. Beim Erwärmen mit Kaliumchlorat und Salz-

säure wird Xanthin (analog dem Caffeïn, s. u.) in Alloxan und Harnstoff gespalten.

Guanin, *2-Amino-6-Oxypurin* $C_5N_5H_5O$ (Constitutionsformel s. o.) findet sich in der Pankreasdrüse einiger Thiere und besonders reichlich im Guano, ferner in der Silbersubstanz der Schuppen des Weissfisches *Alburnus luridus* (C. 1898 I, 1132). Synthetisch ist es von dem Cyanacetylguanidin (s. o.) aus leicht zugänglich, indem man letzteres in das sog. *Triaminooxypyrimidin* $H_2N.C<^{NH.CO.CNH_2}_{N\text{———}CNH_2}$ überführt und dieses mit Ameisensäure erhitzt (B. **33**, 1371).

Das Guanin bildet ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches amorphes Pulver. Es verbindet sich mit 1 und 2 Aeq. der Säuren zu krystallinischen Salzen, wie $C_5H_5N_5O.2HCl$. Auch mit Basen bildet es krystallinische Verbindungen. Silbernitrat fällt aus der salpetersauren Lösung einen krystallinischen Niederschlag von $C_5H_5N_5O.NO_3Ag$. Durch salpetrige Säure wird das Guanin in Xanthin übergeführt. Durch Kaliumchlorat und Salzsäure wird es in Parabansäure, Guanidin und CO_2 zerlegt (S. 481).

Bromguanin aus Guanin und Brom; gibt mit rauchender Salzsäure: 2-Amino-6,8-dioxypurin. **Chlorguanin** aus Dichlorhypoxanthin mit alkoholischem Ammoniak gibt mit Jodwasserstoff Guanin.

Hypoxanthin, *Xanthin*, *6-Oxypurin* $C_5N_4H_4O$ (Constitutionsformel S. 610) begleitet im thierischen Organismus fast stets das Xanthin, von welchem es sich besonders durch die Schwerlöslichkeit des HCl-Salzes unterscheidet. Es bildet in Wasser schwer lösliche Nadeln und löst sich in Alkalien und Säuren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Silbernitrat die Verbindung $C_5H_2Ag_2N_4O + H_2O$. Das Dimethylhypoxanthin spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Methylamin und Sarkosin (S. 413) (B. **26**, 1914). Die Stellung des O-Atoms folgt aus der Umwandlung des Adenins durch salpetrige Säure in Hypoxanthin.

Adenin, *6-Aminopurin* $C_5N_5H_5$ (Constitutionsformel S. 610) polymer mit Cyanwasserstoff, ist aus den Pankreasdrüsen des Rindes abgeschieden worden und findet sich auch im Theeextract. Krystallisirt mit 3 Mol. Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen, die bei 54° durch Wasserverlust weiss werden. Durch salpetrige Säure wird es in Hypoxanthin übergeführt, durch Salzsäure bei 180—200° in Glycocoll, NH_3, Ameisensäure und CO_2 gespalten (Kossel, B. **23**, 225; **26**, 1914). Schmilzt bei 360—365° unter Zersetzung (B. **30**, 2242). Die Stellung der Amidogruppe folgt aus den Beziehungen des Adenins zum **6-Amino-2,8-dioxypurin,** mit dem es durch das Dichloradenin verknüpft ist. Mit rauchender Salzsäure geht Dichloradenin in 6-Amino-2,8-dioxypurin über, das bei der Spaltung kein Guanidin gibt, folglich die Aminogruppe in 6 enthalten muss und nicht in Stellung 2 oder 8.

Heteroxanthin, Theobromin, Paraxanthin, Theophyllin und **Theïn** oder **Caffeïn** sind Methylabkömmlinge des Xanthins.

Heteroxanthin, *7-Methylxanthin* tritt in kleinen Mengen im Harn auf und entsteht aus Theobromin durch Abspaltung von Methyl. Durch Methylirung geht es in Caffeïn über, durch Salzsäure wird es unter Bildung von Sarkosin gespalten (B. **32**, 469). Durch electrolytische Reduction liefert es: Desoxyheteroxanthin und dieses durch Oxydation 7-Methyl-2-oxypurin

(vgl. S. 610). — Das isomere **8-Methylxanthin** wird aus 8-Methylharnsäure (S. 606), sowie aus Cyanacetylmethylharnstoff $CNCH_2CONHCONHCH_3$ nach Schema 3 der Harnsäuresynthesen (S. 609) gewonnen.

Theobromin, *3,7-Dimethylxanthin* findet sich in den Cacaobohnen von *Theobroma Cacao;* es entsteht künstlich durch Methylirung von Xanthin (S. 610) oder 3-Methylxanthin (B. **33**, 3050).

Das Theobromin bildet ein krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, das auch in heissem Wasser und Alkohol schwer löslich ist; in Ammoniak löst es sich ziemlich leicht auf. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es (gegen 290°) unzersetzt. Es reagirt neutral, verbindet sich aber mit Säuren zu krystallinischen Salzen, die durch viel Wasser zerlegt werden. Sein Silbersalz $C_7H_7AgN_4O_2$ gibt mit Methyljodid Caffeïn. Electrolytisch reducirt gibt es **Desoxytheobromin** und dieses durch Oxydation 3,7-Dimethyl-2-oxypurin (vgl. S. 610). Theobromin geht durch Oxydation in Oxy-3,7-dimethylharnsäure (B. **31**, 1450) über, Kaliumchlorat und Salzsäure spalten es in Monomethylalloxan und Monomethylharnstoff. Ueber die Einwirkung von trockenem Chlor auf Theobromin s. B. **30**, 2604: **Theobromursäure** $C_7H_8N_4O_5$.

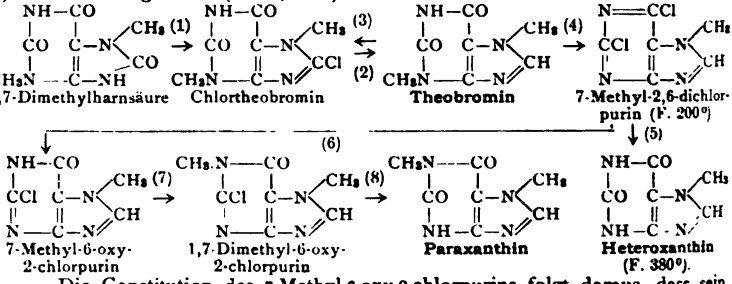
Pseudotheobromin aus Xanthinsilber mit Jodmethyl s. C. 1898 I, 1132.

Paraxanthin, *1,7-Dimethylxanthin,* F. 289°, findet sich im Harn (B. **18**, 3406), lässt sich aus Theobromin darstellen, aus dem man ein Methyl leicht abspalten und an anderer Stelle wieder einfügen kann (s. u. Aufbau). Es wird ebenso aus 1,7-Dimethylharnsäure erhalten wie Theobromin aus 3,7-Dimethylharnsäure (B. **32**, 471). Durch Methylirung geht es in Caffeïn über (B. **30**, 554).

Aufbau des Heteroxanthins, Theobromins und Paraxanthins.

Aus 7-Methylpseudoharnsäure entsteht 7-Methylharnsäure, die durch Methylirung 3,7-Dimethylharnsäure gibt. $POCl_3$ verwandelt (1) 3,7-Dimethylharnsäure in Chlortheobromin, das mit Jodwasserstoff (2) zu **Theobromin** reducirt wird und mit Chlorjod (3) aus Theobromin entsteht.

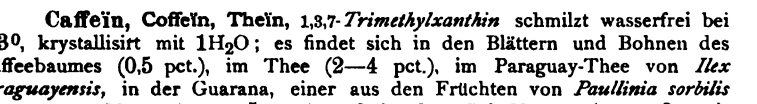
Beim Erhitzen mit $POCl_3$ und PCl_5 (4) verliert Theobromin eine Methylgruppe unter Bildung von 7-Methyl-2,6-dichlorpurin, das mit heisser rauchender Salzsäure (5) **Heteroxanthin** gibt. Kocht man 7-Methyl-2,6-dichlorpurin mit verdünnter Natronlauge (6), so wandelt es sich in 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin um. Methylirt man (7) das Kaliumsalz des 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins, so entsteht 1,7-Dimethyl-6-oxy-2-chlorpurin, aus dem man mit heisser rauchender Salzsäure (8) Paraxanthin gewinnt (B. **32**, 469).



Die Constitution des 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurins folgt daraus, dass sein Umsetzungsproduct mit Ammoniak bei der Oxydation mit Chlor Guanidin gibt, folglich 7-Methyl-6-oxy-2-amidopurin sein muss. Damit ist die Constitution des Heteroxanthins bewiesen.

Das aus dem 7-Methyl-6-oxy-2-chlorpurin durch Methylirung entstehende Product kann die zweite Methylgruppe nur in 1-Stellung enthalten und damit ist für Paraxanthin die 1,7-Stellung der Methyle erschlossen.

Theophyllin, 1,3-*Dimethylxanthin,* F. 264°, ist im Theeextract 1888 von Kossel entdeckt worden, der aus dem Theophyllinsilber mit Jodmethyl Caffeïn erhielt (B. **21**, 2164). Synthetisch wurde das Theophyllin aus der 1,3- oder γ-Dimethylharnsäure dargestellt durch Umwandlung mittelst PCl_5 in **Chlortheophyllin** (1), das gegen 300° unter Zersetzung schmilzt und durch Jodwasserstoff zu Theophyllin reducirt wird (E. Fischer, B. **30**, 553). Auf kürzerem Wege wird es erhalten aus Cyanacetyldimethylharnstoff $CNCH_2CON(CH_3)CO\,NHCH_3$, indem dieses nach Schema 3 der Harnsäuresynthesen (S. 609) in 1,3-Dimethyl-4,5-diaminouracil und dessen Formylverbindung (2) durch Erhitzen in Theophyllin übergeführt wird (B. **33**, 3052):



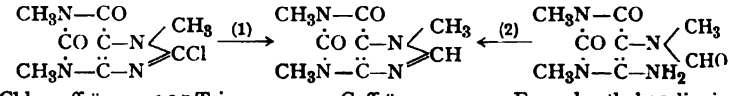
Caffeïn, Coffeïn, Theïn, 1,3,7-*Trimethylxanthin* schmilzt wasserfrei bei 233°, krystallisirt mit $1H_2O$; es findet sich in den Blättern und Bohnen des Kaffeebaumes (0,5 pct.), im Thee (2—4 pct.), im Paraguay-Thee von *Ilex paraguayensis,* in der Guarana, einer aus den Früchten von *Paullinia sorbilis* gewonnenen Masse (gegen 5 pct.) und in den Cola-Nüssen (gegen 3 pct.). In geringer Menge findet sich das Caffeïn auch im Cacao. In der Heilkunde findet es als nervenerregendes Mittel Verwendung.

Es besitzt einen schwach bitteren Geschmack und bildet mit starken Mineralsäuren Salze, die durch Wasser leicht zerlegt werden. Verdampft man die Lösung von wenig Caffeïn in Chlorwasser, so hinterbleibt ein rothbrauner Fleck, der sich in Ammoniakwasser mit schön violetter Farbe löst. Siehe auch Sarkosin S. 413. Electrolytisch reducirt geht Caffeïn in **Desoxycaffeïn** über (vgl. S. 610).

Durch Natronlauge wird das Caffeïn in **Caffeïdincarbonsäure** $C_7H_{11}N_4O.CO_2H$ übergeführt, welche leicht in CO_2 und **Caffeïdin** $C_7H_{12}N_4O$ zerfällt (B. **16**, 2309). Ueber weitere Derivate des Caffeïns: Apocaffeïn, Caffursäure, Caffolin s. A. **215**, 261; **228**, 141. Durch Chlorwasser wird Caffeïn in Dimethylalloxan (S. 602) und Methylharnstoff (S. 467) gespalten.

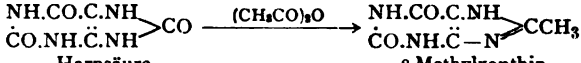
Mit Chlor und Brom behandelt geht Caffeïn in **Chlorcaffeïn,** F. 188°, und **Bromcaffeïn,** F. 206°, über. Beide werden durch Zinkstaub zu Caffeïn reducirt; mit NH_3 gibt das Bromcaffeïn: **Amidocaffeïn,** das sich wie ein aromatisches Amin (s. Bd. II) verhält, indem es sich mit salpetriger Säure in Diazocaffeïn und dieses durch Kuppelung in Caffeïnazokörper überführen lässt (C. 1900 I, 407). Mit Natriummethylat liefert Chlorcaffeïn: **Methoxycaffeïn,** F. 174°; letzteres wird durch Erhitzen auf 200° in Tetramethylharnsäure (S. 605) umgelagert (B. **35**, 1991); mit Salzsäure spaltet es sich in Chlormethyl und **Hydroxycaffeïn,** F. 345°, das mit 1,3,7-**Trimethylharnsäure** identisch ist. Hydroxycaffeïn gibt mit PCl_5 Chlorcaffeïn. Vom Dimethylalloxan ausgehend lässt sich 1,3,7-Trimethylharnsäure synthetisch bereiten (vgl. S. 608) und somit aus dieser durch Chlorcaffeïn (1) das Caffeïn aufbauen. Andererseits kann man aus den niederen Homologen des Caffeïns, dem Theobromin und Theophyllin, die sich beide synthetisch gewinnen und durch Methylirung in Caffeïn überführen lassen, die Synthese des Caffeïns bewirken (E. Fischer, B. **30**, 549). Schliesslich lässt sich das Caffeïn auch aus dem synthetischen

1,3-Dimethyl-4,5-diaminouracil (s. oben bei Theophyllin) aufbauen, indem man die Formyl-Verbindung dieses Körpers methylirt (2) und sodann erhitzt (B. **33**, 3054):



Chlorcaffeïn aus 1,3,7-Trimethylharnsäure — Caffeïn — Formylmethyl-4,5-diamino-1,3-dimethyluracil.

8-Alkylxanthine erhält man aus den entsprechenden Harnsäuren durch Erhitzen mit Carbonsäureanhydriden (C. 1901 II, 71), z. B.:



Harnsäure — 8-Methylxanthin.

Anhang. **Carnin** $C_7H_8N_4O + H_2O$ ist im Fleischextracte aufgefunden worden. Es ist ein in heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver und bildet mit Salzsäure eine krystallinische Verbindung. Durch Bromwasser oder Salpetersäure entsteht aus ihm Sarkin.

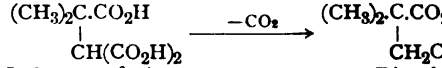
16. Tricarbonsäuren.

A. Paraffintricarbonsäuren.

a) Tricarbonsäuren mit zwei oder drei Carboxylen an demselben Kohlenstoffatom.

Bildungsweisen. 1a) Aus den Natriumverbindungen der Malonsäureester $CHNa(CO_2R')_2$ und der Alkylmalonsäureester $R.CNa(CO_2R')_2$ durch Einwirkung von Halogenfettsäureestern, z. B. Chlorkohlensäureester, Chloressigester, α-Brompropionsäureester, α-Brombuttersäure-, α-Bromisobuttersäureester. 1b) Die aus dem Natriummalonsäureester so entstehenden Tricarbonsäureester, welche noch ein Wasserstoff der CH_2-Gruppe des Malonsäureesters enthalten, können von Neuem mit Natrium und Jodalkylen behandelt werden. Sie liefern alsdann dieselben Ester, welche man von den Monalkylmalonsäuren ausgehend gewinnt. 2. Durch Addition von Natriummalonsäureester an Olefincarbonsäureester, z. B. Crotonsäureester (B. **24**, 2888; C. 1897 I, 28). 3. Auch durch schrittweise Verseifung von Tetracarbonsäureestern, welche zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthalten, können durch Abspaltung von Kohlensäure Tricarbonsäureester erhalten werden (B. **16**, 333; **28**, 633; A. **214**, 58). 4. Aus den geeigneten Ketontricarbonsäureestern durch Erhitzen (B. **27**, 797) unter CO Verlust.

Wie die Malonsäure, so zerfallen diese Tricarbonsäuren leicht unter Abspaltung von CO_2. Sie gehen dabei in Bernsteinsäuren über, z. B.:



Isobutan-ααβ-tricarbon-säure — unsym. Dimethylbernsteinsäure.

Ueber die Verseifung von Tricarbonsäureestern s. B. **29**, 1867.

Formyl- oder **Methantricarbonsäureester** $CH(CO_2C_2H_5)_3$, F. 29°, Kp. 253°, aus Natriummalonsäureester und $ClCO_2C_2H_5$ (B. **21**, R. 531).

Methantricarbonsäurediphenylamidindiaethylester $(CO_2C_2H_5)_2CH.C\begin{matrix}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$, F. 167°, entsteht durch Vereinigung von Na-Malonester mit Carbodiphenylimid $C(NC_6H_5)_2$ (Bd. II) (B. **32**, 3176).

Cyanmalonsäureester $CH(CN)(CO_2C_2H_5)_2$, unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig, aus CNCl und Natriummalonsäureester. Er reagirt stark sauer und zerlegt Alkalicarbonate unter Bildung von Salzen wie CNa $(CN)(CO_2C_2H_5)_2$ (B. **22**, R. 567; C. 1901 I, 675).

Cyanoform $CH(CN)_3 + CH_3OH$ (?) schmilzt bei 214° unter Zersetzung. Das Natriumcyanoform entsteht durch Einwirkung von Chlorcyan auf Malonitril und Natriumaethylat (B. **29**, 1171).

Aethenyl- oder Aethantricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp. 278°. Durch Chlor entsteht aus ihm der **Chloraethantricarbonsäureester** $C_2H_2Cl(CO_2.C_2H_5)_3$, welcher gegen 290° siedet und beim Kochen mit Salzsäure in CO_2, HCl, Alkohol und Fumarsäure zerfällt; beim Verseifen mit Alkalien zerfällt er in CO_2 und inactive Aepfelsäure (S. 547) (A. **214**, 44).

α-Cyanbernsteinsäuremethylester $(CO_2CH_3)CH_2.CH(CN)CO_2CH_3$, aus Cyanessigsäuremethylester und Chloressigester (B. **24**, R. 557).

as-Dimethylcyanbernsteinsäureester $CO_2C_2H_5.CH(CN).C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$, Kp. 186°, aus Natriumcyanessigester und Bromisobuttersäureester (B. **27**, R. 506; C. 1899 I, 593, 873).

Propan-ααβ-tricarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)CH(CH_3).CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp. 270°. Die freie Säure, isomer mit Tricarballylsäure (S. 616), schmilzt bei 146° und zerfällt in CO_2 und Brenzweinsäure (S. 519).

Propan-αββ-tricarbonsäureester $(CO_2R)CH_2.C(CH_3)(CO_2R)_2$, Kp. 273°.
n-Butan-ααβ-tricarbonsäureester $(CO_2R)CH(C_2H_5).CH(CO_2R)_2$, Kp. 278°.
n-Butan-αββ-tricarbonsäureester $(CO_2R)CH_2.C(C_2H_5)(CO_2R)_2$, Kp. 281°.
n-Butan-ααδ-tricarbonsäureester $(CO_2R)CH_2CH_2CH_2CH(CO_2R)_2$, $Kp._{40}$ 203° (C. 1897 II, 542).

Isobutan-ααβ-tricarbonsäureester $(CO_2R)C(CH_3)_2.CH(CO_2R)_2$, Kp. 277° u. s. w. vgl. B. **23**, 648. In diesen Formeln bedeutet R: C_2H_5.

α-Alkyl-α-carboxylglutarsäureester s. A. **292**, 209; C. 1897 I, 28.

ββ-Dimethyl-α-carboxylglutarsäureester s. ββ-Dimethylglutarsäure S. 531.

β-Methylpropan-ααγ-tricarbonsäureester $(CO_2R)_2CHCH(CH_3)CH_2CO_2R$, $Kp._{11}$ 165°, aus Na-Malonester und Crotonsäureester, gibt bemerkenswerther Weise ein Na-Salz der Formel $(CO_2R)_2CH.CH(CH_3)CHNaCO_2R$, das mit Methyljodid **βγ-Dimethylpropan-ααγ-tricarbonsäureester** $(CO_2R)_2CHCH(CH_3)CH(CH_3)CO_2R$, $Kp._{10}$ 167°, liefert, isomer mit dem durch Vereinigung von Na-Methylmalonester mit Crotonsäureester entstehenden **αβ-Dimethylpropan-ααγ-tricarbonsäureester** $(CO_2R)_2C(CH_3)CH(CH_3)CH_2CO_2R$, $Kp._{10}$ 161°; letzterer liefert ebenfalls ein Na-Salz, das mit Jodmethyl **αβγ-Trimethylpropan-ααγ-tricarbonsäureester** gibt (B. **33**, 3731).

α-Cyanglutarsäureester (B. **27**, 506). **α-Cyan-ββ-dimethylglutarsäureester** (C. 1899 I, 252, 522). **α-Cyan-β-isopropylglutarsäureester** $CO_2RCH(CN)CH(C_3H_7)CH_2.CO_2R$, $Kp._{30}$ 195° (C. 1899 I, 1157).

b) Tricarbonsäuren mit Carboxylgruppen an drei Kohlenstoffatomen.

Es sind zahlreiche Vertreter dieser Körperklasse durch Abspaltung von CO_2 aus Tetra- und Pentacarbonsäuren erhalten worden, welche ein oder zwei Paare von CO_2H-Gruppen an dem-

selben Kohlenstoffatom enthalten (B. **24**, 307, 2889; **25**, R. 746; C. 1902 I, 110).

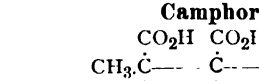
Tricarballylsäure $CH_2(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$, F. 162 bis 164°, in Wasser leicht lösliche Prismen, kommt in den unreifen Runkelrüben vor und findet sich im Absatz der Vacuumpfannen der Rübenzuckerfabrikation. Sie entsteht 1. durch Reduction von Aconitsäure (S. 617; A. **314**, 15) und Citronensäure (S. 632). 2. Synthetisch aus Allyltribromid $CH_2Br.CHBr.CH_2Br$ mit CNK und Zersetzung des Tricyanides mit Kalilauge. Ferner aus einer Reihe synthetisch bereiteter Verbindungen durch Spaltungsreactionen: 3. Aus Diallylessigsäure (S. 333) durch Oxydation. 4. Aus Acetyltricarballylsäureester (S. 634) durch Verseifung (B. **23**, 3756). 5. Aus Propan-$\alpha\alpha\beta\gamma$- und $\alpha\beta\beta\gamma$-tetracarbonsäureester (S. 636) (B. **24**, 307, 2889; **29**, 1281). 6. Aus Cyantricarballylsäureester, dem Vereinigungsproduct von Na-Cyanbernsteinsäureester und Bromessigester (C. 1902 I, 409). 7. Aus Propanpentacarbonsäureester (S. 644) durch Abspaltung von $2CO_2$ (B. **25**, R. 746). 8. Aus Citrazinamid durch Kalilauge bei 150° (B. **27**, 1271, 3456).

Silbersalz $C_6H_5O_6Ag_3$. **Calciumsalz** $(C_6H_5O_6)_2Ca_3 + 4H_2O$, schwer löslich (vgl. C. 1902 I, 409). **Trimethylester** $C_6H_5O_6(CH_3)_3$, Kp.$_{13}$ 150°. **Trichlorid** $C_3H_5(COCl)_3$, Kp.$_{14}$ 140° (B. **22**, 2921). **Anhydridsäure** $C_6H_6O_5$, F. 131° (B. **24**, 2890). **Triamid** $C_3H_5(CONH_2)_3$, F. 206°. **Amidimid** $C_6H_8O_3N_2$, F. 173° (B. **24**, 600). **Trihydrazid** und **Triazid** $C_3H_5(CON_3)_3$ s. J. pr. Ch. [2] **62**, 235.

Homologe Tricarballylsäuren: **α-Methyl-**, zwei Modificationen, F. 180° und 134° (vgl. M. **23**, 283); **β-Methyl-**, F. 164°; **α-Aethyl-**, F. 147°; **α-n-Propyl-**, F. 151°; **α-Isopropyl-**, F. 161° (B. **24**, 2887); **$\alpha\alpha_1$-Dimethyl-**, drei Modificationen s. B. **29**, 616. **$\alpha\alpha$-Dimethyl-tricarballylsäure**, drei Modificationen, F. 143°, 174° und 206° (C. 1899 I, 826; 1900 II, 316; 1902 I, 409). Diese Säuren sind z. Th. aus den entsprechenden Cyantricarballylsäuren, den Condensationsproducten von Na-Cyanbernsteinsäureestern mit α-Bromfettsäureestern oder von Na-Cyanessigestern mit Alkylbrombernsteinsäureestern dargestellt worden. Trimethylbrombernsteinsäureester liefert jedoch mit Na-Cyanessigester nach Verseifung und Spaltung des Condensationsproductes statt der zu erwartenden Trimethyltricarballylsäure: **$\alpha\alpha$-Dimethylbutan-$\alpha\beta\alpha_1$-tricarbonsäure** $(CH_3)_2C(COOH)CH(COOH)CH_2CH(COOH)$ (C. 1902 I, 409).

$\alpha\beta\delta$-Butantricarbonsäure, F. 119° (C. 1902 II, 732), **$\alpha\gamma\varepsilon$-Pentantricarbonsäure**, F. 106—107° (B. **24**, 284). **Butan-$\beta\delta$-dicarbon-γ-essigsäure** $CH_3CH(COOH)CH(CH_2COOH)_2$ (M. **21**, 879).

Camphoronsäure, $\alpha\alpha\beta$-*Trimethyltricarballylsäure*



, F. 135°, entsteht bei der Oxydation des Camphers und wird, da die Erkenntniss ihrer Constitution für die Aufklärung der Structur des Camphers von grundlegender Be-

deutung geworden ist, im Anschluss an den Campher Bd. II abgehandelt.

B. Olefintricarbonsäuren.

Aconitsäure $\begin{matrix} CO_2H & CO_2H & CO_2H \\ \dot{C}H_2 & \text{—}\dot{C}\text{=} & \text{—}\dot{C}H \end{matrix}$ schmilzt bei 191° und zersetzt sich dabei in CO_2 und Itaconsäureanhydrid (S. 544). Die Aconitsäure ist isomer mit der Trimethylentricarbonsäure, sie findet sich in verschiedenen Pflanzen, so im Eisenhut (*Aconitum Napellus*), in *Equisetum fluviatile*, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe. Sie entsteht aus der Citronensäure (S. 632) beim raschen Erhitzen für sich oder mit conc. HCl-Säure oder Schwefelsäure (B. **20**, R. 254; A. **314**, 15). Synthetisch wurde die Aconitsäure durch Spaltung des Oxalcitronensäurelactonesters (s. d.) mit Alkali erhalten, sowie durch Spaltung des Additionsproductes von Natriummalonsäureester an Acetylendicarbonsäureester (J. pr. Ch. [2] **49**, 20). Sie ist in Wasser leicht löslich und wird durch nascirenden Wasserstoff in Tricarballylsäure umgewandelt.

Calciumsalz $(C_6H_3O_6)_2Ca_3 + 6H_2O$, schwer löslich. **Trimethylester** $C_3H_3(CO_2CH_3)_3$, Kp.$_{14}$ 161°, aus Acetylcitronensäuretrimethylester (B. **18**, 1954) durch Destillation, aus Aconitsäure, Methylalkohol und HCl (B. **21**, 669). **Triamid** $C_3H_3(CONH_2)_3$, wird durch Säuren in Citrazinsäure (S. 633) umgewandelt (B. **22**, 1078, 3054; **23**, 831).

Isoaconitsäureaethylester $(C_2H_5OCO)_2CHCH:CHCOOC_2H_5$ entsteht durch unvollständige Verseifung des Dicarboxylglutaconsäureesters; er wird durch Piperidin in ein bimoleculares Polymerisationsproduct umgewandelt, das durch Verseifung mit Salzsäure eine bei 207° schmelzende bimere Glutaconsäure (S. 549) liefert (B. **34**, 677).

Aceconitsäure und **Citracetsäure** $C_6H_6O_6$ sind zwei mit der Aconitsäure isomere Säuren unbekannter Constitution, die durch Einwirkung von Natrium auf Bromessigester erhalten wurden (A. **135**, 306).

α,γ,δ-Butentricarbonsäure $CO_2HCH_2CH(CO_2H)CH:CHCO_2H$, F. 148°, s. C. 1902 II, 732.

Allentricarbonsäureester $CO_2R.CH:C:C(CO_2R)_2$, F. 107°, aus β-Dibromacrylsäureester und Dinatriummalonsäureester (B. **29**, R. 851).

VI. Vierwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1. Vierwerthige Alkohole.

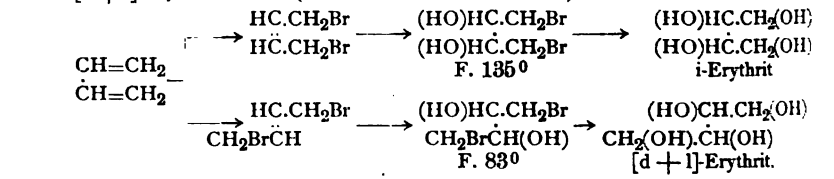
Theoretisch sind 15 Klassen vierwerthiger Alkohole vorauszusehen, eine Zahl, die man durch Combination der drei Elemente $-CH_2OH$, $=CHOH$, $\equiv COH$ nach der Formel $\frac{m(m+1)(m+2)(m+3)}{1\quad 2\quad 3\quad 4}$ u. s. w. ermittelt, indem man m=3 setzt. Die Zahl der möglichen Klassen der Oxydationsproducte wird berechnet, indem man die sechs Elemente $-CH_2OH$, $=CHOH$, $\equiv COH$, $-CHO$, $=CO$, $-CO_2H$ combinirt, also in der obigen Formel m = 6 setzt, und von der gefundenen Zahl 126 die Zahl 15 der vierwerthigen Alkohole abzieht. Es bleiben **111 Klassen** von Oxydationsproducten, deren Zahl sich verringert, wenn man die 10 verschiedenen Klassen Trioxyaldehyde, die 10 Klassen Tri-

oxyketone, die 10 Klassen Trioxycarbonsäuren als je eine Hauptklasse zusammenfasst, also zusammen 3 rechnet. Ebenso die je 6 Klassen von Dioxydialdehyden, Dioxy-diketonen, Dioxy-aldehydketonen, Dioxy-aldehydcarbonsäuren, Dioxy-ketoncarbonsäuren, Dioxy-dicarbonsäuren als je eine Hauptklasse zusammenfasst, also 6 rechnet. Ferner die je 3 Klassen Monoxytrialdehyde, Monoxydialdehydketone, Monoxy-aldehyddiketone, Monoxy-triketone, Monoxy-dialdehydmonocarbonsäuren, Monoxy-monaldehyddicarbonsäuren, Monoxy-aldehydoketoncarbonsäuren, Monoxy-diketoncarbonsäuren, Monoxy-monoketondicarbonsäuren, Monoxy-tricarbonsäuren als je 1 Hauptklasse zusammenfasst, sie also zu 10 berechnet. Dann bleiben noch die 15 Klassen von Oxydationsproducten übrig, die durch vierfache Combination der drei Elemente $-CHO$, $=CO$, $-CO_2H$ entstehen. Die Gesammtsumme der Hauptklassen von Oxydationsproducten der 15 Klassen viersäuriger Alkohole beträgt demnach $3+6+10+15=$ **34 Klassen.**

Diese Betrachtung gibt einen anschaulichen Begriff davon, wie wenig noch das Gebiet der viersäurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte ausgebaut ist.

Von den vierwerthigen Alkoholen, die den vier Weinsäuren entsprechen (S. 622), ist schon lange der in der Natur vorkommende gewöhnliche Erythrit bekannt, der wie die Mesoweinsäure durch intramoleculare Compensation optisch inactiv und daher als i-Erythrit zu bezeichnen ist. Dieser und der [d + l]-Erythrit wurden von Griner 1893 synthetisch aus Divinyl dargestellt.

Divinyl oder Butadiën (S. 109) gibt zwei verschiedene beständige Dibromide. Oxydirt man diese Dibromide mit Kaliumpermanganat, so geht das eine in das bei 135° schmelzende Dibromhydrin des gewöhnlichen oder i-Erythrits, das andere in das bei 83° schmelzende Dibromhydrin des [d + l]-Erythrits über. Aus diesen Dibromhydrinen erhält man mit Kaliumhydroxyd zwei Butadiëndioxyde, die mit Wasser die entsprechenden Erythrite, den i- und den [d + l]-Erythrit liefern (B. **26**, R. 932; A. **308**, 333):



i-Erythrit, *Erythroglucin, Phycit* $CH_2OH[CHOH]_2CH_2OH$, F. 126°, Kp. 330°, kommt im freien Zustande in der Alge *Protococcus vulgaris* vor. Als Erythrin oder Orsellinsäure-erythritester findet er sich in vielen Flechten und einigen Algen, namentlich in *Roccella Montagnëi*, und wird aus dem Ester durch Verseifen mit Natronlauge oder Kalkmilch gewonnen:

$$\underset{\text{Erythrin}}{C_4H_6\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_8H_7O_3)_2\end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Erythrit}}{C_4H_6(OH)_4} + 2\underset{\text{Orsellinsäure.}}{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\!\!>C_6H_2\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}}$$

Ferner ist i-Erythrit aus d-Erythrose durch Reduction erhalten worden (B. **32**, 3677).

Gleich allen mehrwerthigen Alkoholen besitzt der i-Erythrit einen süssen Geschmack. Durch gemässigte Oxydation mit Salpetersäure geht er in Erythrose (s. u.), durch stärkere Oxydation in Erythronsäure und Mesoweinsäure (S. 627) über.

i-**Nitroerythrit** $C_4H_6(ONO_2)_4$, F. 61°, explodirt durch Stoss heftig. i-**Tetraacetylerythrit** $C_4H_6(OCOCH_3)_4$, F. 85°. i-**Erythritdichlorhydrin** $C_4H_6(OH)_2Cl_2$, F. 125°, entsteht aus Erythrit mit conc. HCl. i-**Erythritaether** $CH_2.CH—CH.CH_2$ (O-Brücken), Kp. 138°, D_{18} 1,113, wird mit Aetzkali aus dem Dichlorhydrin erhalten und bildet eine stechend riechende Flüssigkeit, die sich dem Aethylenoxyd (S. 344) ähnlich verhält. Mit Wasser verbindet er sich allmählich zu Erythrit, mit 2HCl zu dem Dichlorhydrin, mit 2CNH zu dem Nitril der Dioxyadipinsäure u. s. w. (B. **17**, 1091).

Mit Formaldehyd, Benzaldehyd und Aceton verbindet sich der Erythrit bei Gegenwart von Salzsäure zu i-**Erythritdiformal** $C_4H_6O_4(CH_2)_2$, F. 96° (A. **289**, 27), i-**Erythritdibenzal**, F. 97°, und i-**Diacetonerythrit** $C_4H_6O_4(C_3H_6)_2$, F. 56°, $Kp._{29}$ 105° (B. **28**, 2531).

d-**Erythrit**, F. 88°, $[\alpha]_D = -4{,}4°$, wird durch Reduction von Erythrulose (C. 1900 II, 31), l-**Erythrit**, $[\alpha]_D = +4{,}3°$, ebenso aus l-*Threose* erhalten (C. 1901 II, 179); durch Vereinigung beider entsteht

[d + l]-**Erythrit**, F. 72°, identisch mit dem synthetisch aus Divinyl erhaltenen Product (vgl. S. 618).

[d+l]-**Erythritaether** s. B. **26**, R. 932; **Tetraacetyl-[d+l]-erythrit**, F. 53°.

Nitrotertiärbutylglycerin $NO_2.C(CH_2OH)_3$, F. 158°, aus Nitromethan, Formaldehyd und Kaliumcarbonat (B. **28**, R. 774), geht durch Reduction in **Hydroxylaminotertiärbutylglycerin** $HO.NH.C(CH_2OH)_3$, F. 140°, über (B. **30**, 3161), vgl. auch Dioxyaceton S. 562.

Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$, F. 250—255°, wurde aus Formaldehyd und Acetaldehyd durch Condensation mit Kalk erhalten (C. 1901 II, 1114); siehe auch Vinyltrimethylen Bd. II. Tetracetylpentaerythrit $C(CH_2OCOCH_3)_4$, F. 84° (A. **276**, 58). Pentaerythritdibenzal, F. 160° (A. **289**, 21). Tetraaethylaether $C(CH_2OC_2H_5)_4$, Kp. 220° (C. 1897 II, 694). Zwei **Hexylerythrite** wurden durch Oxydation von Diallyl $CH_2=CH.CH_2-CH_2CH=CH_2$ (S. **109**) erhalten. Durch Oxydation von Hexadiëndibromid $CH_3CHBrCH{:}CH\,CHBrCH_3$ erhält man ein Dibromdioxyhexan, welches beim Erwärmen mit Natronlauge ein **Hexylendioxyd** $CH_3CH.CH.CH.CH.CH_3$ (O-Brücken), Kp. 177°, liefert (B. **35**, 1341).

2. Trioxyaldehyde und **3. Trioxyketone: Erythrose**, *Tetrose*, wahrscheinlich ein Gemisch eines Trioxyaldehydes und eines Trioxyketons (vgl. *Glycerose* S. 562 und B. **35**, 2627) entsteht aus Erythrit durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und liefert das **Phenylerythrosazon** $C_4H_6O_2(N_2HC_6H_5)_2$, F. 167° (B. **20**, 1090), das wahrscheinlich auch aus dem Condensationsproduct des Glycolylaldehydes (S. 364) entsteht (B. **25**, 2553: **35**, 2630). d-**Erythrose** (linksdrehend) entsteht durch Oxydation der d-Arabonsäure mit H_2O_2 (B. **32**, 3674), l-**Erythrose** $HCO.\overset{OH}{\overset{|}{C}}.\overset{H}{\overset{|}{C}}.CH_2OH$ (rechtsdrehend) durch Oxydation der l-Arabonsäure oder durch Abbau des l-Arabinoseoxims unter Vermittelung des Arabonsäurenitrils durch Blausäureabspaltung (B. **32**, 3666; **34**, 1365); vgl. auch Abbau der d-Glucose (S. 638). Aus l-Xylose wird ebenso durch Oxydation

oder mittelst Blausäureabspaltung die der Erythrose stereoisomere l-**Threose** H OH
HCO.C . C.CH_2OH gewonnen: l-Erythrose und l-Threose geben identische
OHH
Osazone (B. **34**, 1370). **Erythrulose** wird das aus Erythrit durch *Sorbosebacterium* erhaltene Product genannt, das durch Reduction d-Erythrit liefert und wahrscheinlich eine Ketose ist. **Methyltetrose** $CH_3[CHOH]_3CHO$ aus Rhamnoseoxim mit Essigsäureanhydrid sowie aus Rhamnonsäure mit H_2O_2 (S. 642). **Osazon**, F. 173°, Benzylphenylhydrazon, F. 97°, geht bei der Oxydation mit Salpetersäure in d-Weinsäure über, mit Bromwasser in Methyltetronsäure (B. **29**, 1381; **35**, 2360).

4. Oxytriketone: 3-Methyl-3-heptanol-2,5,6-trion, *Aldol* des *Diacetyls* $CH_3.CO.C(OH).(CH_3).CH_2CO.CO.CH_3$, Kp.$_{18}$ 128°, s. S. 374.

5. Tetraketone: Tetracetylaethan $(CH_3CO)_2CH{-}CH(CO.CH_3)_2$, aus Natriumacetylaceton durch Jod oder Electrolyse (S. 375).

Oxalyldiaceton $CH_3.CO.CH_2COCOCH_2COCH_3$, F. 121°, aus Oxalester und Aceton mit Natriumaethylat (B. **21**, 1142) liefert mit Phenylhydrazin ein Dipyrazolderivat (A. **278**, 294).

Methenylbisacetylaceton $(CH_3CO)_2CH.CH{=}C(COCH_3)_2$ aus Aethoxymethylenacetylaceton (S. 564) mit Acetylaceton.

6. Trioxymonocarbonsäuren: r-**Erythronsäure**, *Erythroglucinsäure*, *Trioxybuttersaure* $CH_2OH.[CHOH]_2CO_2H$, krystallinische zerfliessliche Masse, die aus Erythrit, Mannit (?) (B. **19**, 468) durch Oxydation erhalten wurde. d-**Erythronsäure** (linksdrehend) entsteht aus d-Erythrose durch Oxydation mit Brom, aus d-Fructose mit HgO und aus dem Glucoson (S. 656) mit Brom (C. 1902 I, 859; II, 109); d-Erythronsäurelacton, F. 103°. l-**Erythronsäure** (rechtsdrehend) aus l-Erythrose mit Bromwasser; l-Erythronsäurelacton, F. 104° (B. **34**, 1362).

Trioxyisobuttersäure $(CH_2OH)_2C(OH)CO_2H$, F. 116°, aus Glycerose mit CNH (B. **22**, 106).

Dioxyvalerolacton $CH_3\overline{CHCH(OH)CH(OH)COO}$, F. 100°, durch Oxydation von α-Angelicalacton (S. 423) mit Permanganat (A. **319**, 194). Dieses Dioxyvalerolacton dürfte als die racemische Form des durch Oxydation von Methyltetrose (s. o.) mit Bromwasser entstehenden **Methyltetronsäurelactons**, F. 121°, $[\alpha]_D = -47{,}5°$, zu betrachten sein. Die entsprechende freie Säure, $\alpha\beta\gamma$-**Trioxyvaleriansäure**, ist besonders durch das Phenylhydrazid, F. 169°. und das Brucinsalz characterisirt (B. **35**, 2365).

7. Dioxyketonmonocarbonsäuren: $\alpha\gamma$-**Diaethoxyacetessigester** $CH_2(OC_2H_5).CO.CH(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, Kp.$_{14}$ 132°, aus Aethoxychloracetessigester (S. 569) mit Natriumaethylat (A. **269**, 28) (S. 562).

8. Oxydiketoncarbonsäuren: **Dehydracetsäure**, (6)-*Methyl*-(3)-*acetopyronon* $\begin{matrix} CO{-}O{-}C.CH_3 \\ CH_3CO.CH\ .\ CO.CH \end{matrix}$, F. 108°, Kp. 269°, entsteht aus Acetessigester beim Kochen am Rückflusskühler, aus Dehydracetcarbonsäure (A. **278**, 186) durch Eindampfen mit Natronlauge, aus Acetylchlorid mit Pyridin und aus Triacetsäure (S. 572) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure (C. 1900 II, 625). Sie ist isomer mit der Isodehydracetsäure (S. 587). Die Constitution der Dehydracetsäure wurde von Feist aufgeklärt (A. **257**, 261; B. **27**, R. 417). Mit HJ liefert sie Dimethylpyron $CH_3.\overline{C{=}CH.CO.CH{-}O{-}C}.CH_3$ (s. d.).

Ein Abkömmling der Heptan-2-ol-4,6-dion-1-säure, ist das **Acetylacetonchloral** $CCl_3.CH(OH)CH_2CO.CH_2.CO.CH_3$, F. 78°, das sich aus Chloral und Acetylaceton bildet (C. 1898 II, 704).

9. Triketonmonocarbonsäuren: Ein Abkömmling der αβγ-Triketo-n-valeriansäure ist ihr aus Natriumacetonoxalsäure und Diazobenzolchlorid erhaltenes β-Phenylhydrazon, das bei 206° schmilzt (A. **278**, 285); ferner das Cyanimidomethylacetylaceton (S. 375).

Derivate der Pyruvilpyruvinsäure $CH_3COCOCH_2COCOOH$ entstehen aus Brenztraubensäureestern mit aromatischen Aminen, z. B. $CH_3C(NC_6H_5)COCH_2C(NC_6H_5)CO_2C_2H_5$, welches durch Schwefelsäure zu $CH_3C(NC_6H_5)COCH_2COCO_2C_2H_5$, F. 140°, gespalten wird (C. 1902 I, 1320).

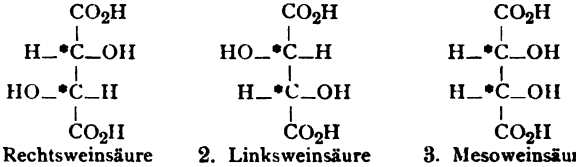
10. Dioxydicarbonsäuren.

γ,δ-Dioxypropylmalonsäure $CH_2(OH)CH(OH)CH_2CH(CO_2H)_2$; ihr Lactonester, *δ-Oxy-γ-valerolactoncarbonsäureester* $CH_2(OH)\overline{CHCH_2CH(CO_2C_2H_5)}\overline{COO}$, Syrup, entsteht aus δ-Chlor-γ-valerolactoncarbonester, dem Condensationsproducte von Epichlorhydrin (S. 560) mit Na-Malonester; der Lactonester gibt mit alkoh. NH_3: **γ,δ-Dioxypropylmalonamid**, F. 140° (B. **34**, 1977).

Weinsäuren oder **Dioxyaethylenbernsteinsäuren.** Man kennt vier Modificationen der Weinsäure, die alle dieselbe Structur besitzen und in einander umgewandelt werden können: 1. Die *gewöhnliche* oder *Rechtsweinsäure* oder d-*Weinsäure*. 2. Die *Linksweinsäure* oder l-*Weinsäure*, die sich durch gleichgrosses, aber entgegengesetztes moleculares Drehungsvermögen unterscheiden. 3. Die *Traubensäure* oder *Paraweinsäure* oder [d + l]-*Weinsäure*, optisch inactiv, spaltbar in Rechts- und Linksweinsäure, aus denen sie durch Vereinigung auch entsteht; und 4. die optisch inactive nicht spaltbare *Mesoweinsäure* oder *Antiweinsäure* oder i-*Weinsäure*. Bereits in der Einleitung (S. 40) wurde die Isomerie dieser vier Säuren eingehend erörtert. Sie beruht nach der Theorie von van 't Hoff und Le Bel auf dem Vorhandensein von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der Dioxyaethylenbernsteinsäure. Eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom vermag in drei Modificationen aufzutreten, in einer Rechts-Modification, einer Links-Modification und der Vereinigung beider: einer spaltbaren inactiven oder [d + l]-Modification. Sind mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen dieselben Atome oder Atomgruppen in Bindung, ist also die Verbindung symmetrisch gebaut, wie die Dioxyaethylenbernsteinsäure, so kommt zu den drei Modificationen, die eine Verbindung mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zu bilden vermag, eine vierte Möglichkeit. Zeigen nämlich die mit dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen — von der Verbindungslinie der beiden asym-

metrischen Kohlenstoffatome aus betrachtet — die entgegengesetzte Reihenfolge wie die mit dem anderen asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Gruppen, so entsteht eine durch intramolecularen Ausgleich inactive Verbindung. Die von dem einen asymmetrischen Kohlenstoffatom herrührende Wirkung auf das polarisirte Licht wird aufgehoben durch eine gleichgrosse, aber entgegengesetzt gerichtete Wirkung, die das zweite asymmetrische Kohlenstoffatom ausübt.

Die vier symmetrischen Dioxybernsteinsäuren können demnach durch die folgenden Configurationsformeln dargestellt werden, denen eine räumliche Bedeutung (S. 41) unterzulegen ist:



1. Rechtsweinsäure 2. Linksweinsäure 3. Mesoweinsäure

d-Weinsäure + l-Weinsäure = 4. Traubensäure.

Die Configuration der d-Weinsäure folgt, wie S. 670 dargelegt werden wird, aus der Bildung dieser Säure bei der Oxydation der Methyltetrose, dem Abbauproduct der Rhamnose.

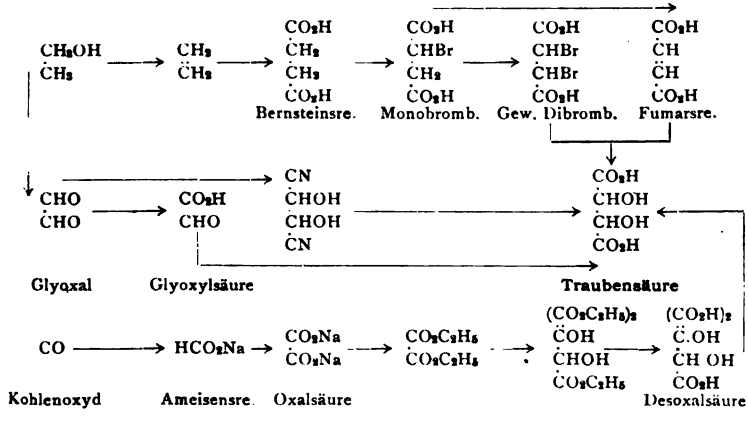
Geschichte. 1769 lehrte Scheele die *gewöhnliche Weinsäure* aus dem Weinstein darstellen. 1822 entdeckte Kestner, ein Weinsäurefabrikant in Thann in den Vogesen, die *Traubensäure* als Nebenproduct bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure und 1826 untersuchte Gay Lussac diese Säuren. Schon Gay Lussac und 1830 Berzelius stellten fest, dass gewöhnliche Weinsäure und Traubensäure dieselbe Zusammensetzung haben, was den letzteren zur Einführung des Begriffes der *Isomerie* in die Wissenschaft veranlasste (S. 31). 1838 zeigte Biot, dass eine Lösung von gewöhnlicher Weinsäure die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ablenkt, während die Lösung der Traubensäure ohne Wirkung auf den polarisirten Lichtstrahl, optisch inactiv ist. Pasteur's klassische Untersuchungen (1848 bis 1853) lehrten die Traubensäure in *Rechts-* und *Linksweinsäure* zerlegen und daraus zusammensetzen. Ausser der Linksweinsäure entdeckte Pasteur die inactive oder *Mesoweinsäure*, die nicht spaltbar ist. 1861 lehrte Kekulé und unabhängig von ihm Perkin sen. und Duppa die Bernsteinsäure aus Bernstein mittelst der gew. Dibrombernsteinsäure in Traubensäure und Mesoweinsäure umwandeln. Den Aufbau der Traubensäure und der Mesoweinsäure aus synthetischer Bernsteinsäure und damit der beiden anderen Weinsäuren, die aus der Traubensäure dargestelllt werden können, bewirkte 1873 Jungfleisch. 1874 führten van 't Hoff und unabhängig von ihm Le Bel die Isomerie der vier Weinsäuren auf das Vorhandensein von zwei sog. asymmetrischen Kohlenstoffatomen in der symmetrischen Dioxyaethylenbernsteinsäure zurück. 1880 und 1881 fanden Kekulé und Anschütz, dass die Traubensäure durch Oxydation der *Fumarsäure* und die inactive oder Mesoweinsäure durch Oxydation der *Maleïnsäure* mit Kaliumpermanganat erhalten werden

können, wodurch die Isomerie der Weinsäuren mit der Isomerie der beiden ungesättigten Säuren Fumar- und Maleïnsäure unmittelbar verknüpft wurde.

1. **Traubensäure** *Paraweinsäure* $C_4H_6O_6 + H_2O$ findet sich zuweilen neben der gew. Weinsäure im Traubensaft und wird bei der Darstellung der gewöhnlichen Weinsäure gebildet, wenn man die Weinsteinlösungen über freiem Feuer besonders bei Anwesenheit von Thonerde eindampft.

Sie entsteht 1. durch Oxydation von Mannit, Dulcit und Schleimsäure mittelst Salpetersäure, sowie von Fumarsäure (B. **18**, 2150), Sorbinsäure und Piperinsäure mit Kaliumpermanganat (B. **23**, 2772). Synthetisch wird sie ausser durch Oxydation der Fumarsäure auch 2. aus isodibrombernsteinsaurem und dibrombernsteinsaurem Silber beim Kochen mit Wasser, aus dem letzteren Silbersalz neben Mesoweinsäure erhalten (S. 527, 627). Ferner 3. aus Glyoxal mittelst Blausäure und Salzsäure neben Mesoweinsäure (B. **27**, R. 749), sowie 4. aus Glyoxylsäure durch Reduction mit Essigsäure und Zinkstaub neben Glycolsäure (vgl. Pinakonbildung S. 338). 5. Entsteht Traubensäure aus Desoxalsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 100° unter Abspaltung von CO_2. Für die vier ersten Synthesen bildet demnach der Aethylalkohol, der sich auf verschiedene Weise synthetisch bereiten lässt (S. 133), das Ausgangsmaterial, für die fünfte das Kohlenoxyd, wie dies das folgende Schema darstellt.

Aufbau der Traubensäure.



Ausserdem bildet sich Traubensäure beim Vermischen der concentrirten Lösungen gleicher Mengen Rechts- und Linkswein-

säure (B. **25**, 1566) und durch Erhitzen von gewöhnlicher Weinsäure mit Wasser auf 175° neben Mesoweinsäure.

Eigenschaften. Die Traubensäure krystallisirt in rhombischen Prismen, die in trockener Luft schon bei gew. Temperatur langsam verwittern. Sie ist in Wasser schwerer löslich (1 Th. in 5,8 Th. bei 15°) als die gew. Weinsäure und wirkt in Lösung nicht auf polarisirtes Licht. Beim Erhitzen auf 110° verliert sie das Krystallwasser und schmilzt dann wasserfrei bei 205—206° unter Schäumen. Bei der Oxydation mit MnO_4K liefert die Traubensäure Oxalsäure, bei der Reduction mit HJ inactive Aepfelsäure und Aethylenbernsteinsäure.

Die Salze der Traubensäure oder Racemate sind denen der Weinsäure sehr ähnlich, zeigen aber keine hemiëdrischen Flächen. Das **Monokaliumracemat** ist bedeutend löslicher als der Weinstein (S. 626). **Calciumsalz** $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$ ist schwerer löslich als die Calciumsalze der drei anderen Weinsäuren. Durch Salmiak und verdünnte Essigsäure wird es nicht gelöst. Es entsteht beim Vermischen der Lösungen von rechts- und linksweinsaurem Calcium. **Baryumsalz** $C_4H_4O_6Ba + 2^1/_2H_2O$ oder $5H_2O$ (A. **292**, 311). Ueber racemische Umwandlung von Racematen vgl. B. **32**, 50, 857.

Spaltung der Traubensäure. Die Methoden der Spaltung optisch inactiver Verbindungen in ihre optisch activen Componenten ermittelte Pasteur bei der Untersuchung der Traubensäure; sie wurden bereits in der Einleitung kurz zusammengestellt (S. 70): 1. *Penicillium glaucum* zerstört in einer Traubensäurelösung wachsend die Rechtsweinsäure, und Linksweinsäure bleibt übrig.

2a) Aus einer Lösung von traubensaurem Natrium-Ammonium scheidet sich über +28° unverändertes Salz ohne hemiëdrische Flächen aus (B. **29**, R. 112). Findet eine Krystallisation jedoch erst unterhalb +28° statt, so scheiden sich grosse rhombische Krystalle mit rechts- und linkshemiëdrischen Flächen aus. Sondert man diese Krystalle durch Aussuchen oder durch Prüfung der Lösung eines kleinen Splitters mit der Lösung von rechtsweinsaurem Calcium (A. **226**, 197), so findet man, dass die mit rechtshemiëdrischen Flächen versehenen Krystalle die Polarisationsebene nach rechts drehen und gewöhnliche Rechtsweinsäure ergeben, während aus den anderen Linksweinsäure erhalten wird.

2b) Aus einer Lösung von traubensaurem Cinchonin krystallisirt zuerst das schwerer lösliche linksweinsaure Cinchonin; setzt man nur die Hälfte des zur Bildung des sauren Salzes erforderlichen Cinchonins zu, so scheiden sich zwei Drittel der berechneten Menge linksweinsaures Cinchonin aus (B. **29**, 42). Aus einer Lösung von traubensaurem Chinicin krystallisirt zuerst rechtsweinsaures Chinicin.

Traubensäureester: **Dimethylester**, F. 85°, Kp. 282°, entsteht aus Traubensäure, Methylalkohol und HCl und wird durch Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten. Er bildet sich auch beim Zusammenschmelzen gleich grosser Mengen Rechts- und Linksweinsäureester. Beim Uebergang in

Dampfform dissociirt der Traubensäuredimethylester in Rechts- und Linksweinsäuredimethylester (B. **18**, 1397; **21**, R. 643). **Diacetyltraubensäureanhydrid** $(C_2H_3O)_2C_4H_2O_5$, F. 122—123° (B. **18**, 1178). **Diacetyltraubensäuredimethylester** $(C_2H_3O)_2C_4H_2O_4(CH_3)_2$, F. 86°, entsteht aus dem Dimethylester mit Acetylchlorid und beim Verdunsten der Benzollösung von Rechts- und Linksdiacetylweinsäuredimethylester (A. **247**, 115). **Diacetyltraubensäurenitril** $CH_3.CO.O.CH\,CN).CH(CN)OCO.CH_3$, F. 97°, entsteht neben Diacetylmesoweinsäurenitril bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf den flüssigen Theil des Additionsproductes von CNH an Glyoxal in Alkohol (B. **27**, R. 749).

Imide: Methyl-, Aethyl-, Phenyltraubensäureimid schmelzen bei 157°, 179°, 235° (B. **30**, 3040). **Diacetyltraubensäureanil**, F. 94°, aus der Anilsäure mit PCl_5 und durch Vereinigung von d- und l-**Diacetylweinsäureanil**, F. 126° (Privatmittheilung von Anschütz und Reitter).

2. **Rechtsweinsäure**, *gewöhnliche Weinsäure*, *Acidum tartaricum* ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich namentlich im Traubensafte, aus welchem sie sich bei der Gährung als saures weinsaures Kalium (Weinstein) absetzt. Sie entsteht durch Oxydation von Methyltetrose (S. 620), d-Zuckersäure und Milchzucker mittelst Salpetersäure.

Die gew. Weinsäure krystallisirt in grossen monoklinen Prismen, die in Wasser (1 Th. in 0,76 Th. bei 15°) und Alkohol leicht löslich sind, nicht aber in Aether. Ihre Lösung lenkt die Polarisationsebene nach rechts ab, allein eine sehr concentrirte wässrige Lösung dreht bei niedriger Temperatur links (B. **32**, 1180). Sie schmilzt rasch erhitzt bei 167 bis 170° (B. **22**, 1814). Beim Erhitzen mit Wasser auf 165° geht sie hauptsächlich in Mesoweinsäure über; bei 175° entsteht mehr Traubensäure. Auch durch Kochen mit concentrirten Alkalilaugen wird die d-Weinsäure zum Theil in Traubensäure und in Mesoweinsäure umgewandelt (B. **30**, 1574). Mit Linksweinsäure in concentrirter Lösung zusammengebracht, verbindet sie sich zu Traubensäure. Bei der trockenen Destillation entstehen Brenztraubensäure (S. 431) und Brenzweinsäure (S. 528).

Bei gemässigter Oxydation geht die d-Weinsäure in Dioxymaleïnsäure (S. 628), Dioxyweinsäure (S. 629) und in Tartronsäure (S. 573) über; durch starke Oxydationsmittel zerfällt sie in Kohlensäure und Ameisensäure. Bei der Reduction mit HJ-Säure geht die Rechts-Weinsäure in Rechts-Aepfelsäure und in Aethylenbernsteinsäure über.

Die Rechtsweinsäure findet in der Färberei und als Bestandtheil der Brausepulver, sowie als Medicament, sammt einigen ihrer Salze eine ausgedehnte Verwendung.

Salze, *Tartrate*: Das neutrale Kaliumsalz $C_4H_4K_2O_6 + {}^1/_2H_2O$ ist in Wasser leicht löslich; durch Säuren wird aus ihm das saure Salz $C_4H_5KO_6$ gefällt, das in Wasser schwer löslich ist und den natürlichen Wein-

stein — *Cremor tartari* — bildet. Das Kalium-Natriumsalz $C_4H_4KNaO_6 + 4H_2O$, *Seignettesalz* genannt, krystallisirt in grossen rhombischen Säulen mit hemiëdrischen Flächen. Das Natrium-Ammoniumsalz $C_4H_4Na(NH_4)O_6 + 4H_2O$ entsteht aus traubensaurem Natrium-Ammonium (S. 624). Das Calciumsalz $C_4H_4CaO_6 + H_2O$ wird aus neutralen weinsauren Salzen durch Calciumchlorid als ein in Wasser schwer lösliches krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich in Säuren und Alkalien; aus der alkalischen Lösung wird es beim Kochen wieder als Gallerte gefällt — eine Reaction, die zur Unterscheidung der Weinsäure von anderen Säuren dient. Vgl. auch traubensaures Calcium. **Bleisalz** $C_4H_4O_6Pb$. Kupfersalze werden in Gegenwart von Weinsäure durch Aetzalkalien nicht gefällt. In den Auflösungen von Kupferoxydhydrat in Weinsäure und Alkalilauge sind Doppelsalze folgender Zusammensetzung vorhanden: Kupferoxyd-Natriumditartrat $(C_4H_2O_6CuNa_2 + C_4H_2O_6Na_4 + 13H_2O)$ (B. **32**, 2347). Eine Auflösung von Kupfersulfat, Seignettesalz und Natronlauge nennt man Fehling'sche Lösung und benutzt sie zur maassanalytischen Bestimmung der Glucosen s. S. 651.

Brechweinstein, *Tartarus emeticus, Tartarus stibiatus, weinsaures Antimonylkalium* $CO_2K.CHOH.CHOH.COOSbO + {}^1/_2H_2O$ oder $C_4H_4O_6{:}SbOK + {}^1/_2H_2O$ oder $CO_2K[CHOH]_2COOSb\langle{}^{O}_{O}\rangle SbOCO[CHOH]_2CO_2K + H_2O$ (vgl. B. **16**, 2386), wird durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimontrioxyd und Wasser dargestellt. Er krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die an der Luft allmählich ihr Krystallwasser verlieren und zu einem Pulver zerfallen. Er löst sich in 14 Th. Wasser von 10°. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und bewirkt Erbrechen. Ueber die entsprechende Arsenverbindung s. B. **29**, R. 84; **28**, R. 463.

Rechtsweinsäureester (vgl. Traubensäureester). Die Ester der Weinsäure R'OCO.CH(OH)CH(OH).COOR' werden durch Einleiten von HCl in die alkoholische Weinsäurelösung oder durch Kochen von Weinsäure mit verdünnter alkoholischer Salzsäure und nachheriger Destillation unter vermindertem Druck dargestellt. Mit PCl_5 geben sie Chloräpfelsäureester (S. 578) und Chlorfumarsäureester. Diese Ester bilden die erste homologe Reihe optisch activer Substanzen, deren Drehungsvermögen untersucht wurde (Anschütz und Pictet, B. **18**, 1177; vgl. B. **27**, R. 511, 621, 725, 729; B. **28**, R. 148; C. 1898 II, 17):

Dimethylester	F. 48°	$Kp._{760}$ 280°	$[\alpha]_D = +2{,}14$ (20°),
Diaethylester	flüssig	$Kp._{760}$ 280°	$[\alpha]_D = +7{,}66$ (20°),
Di-n-propylester	flüssig	$Kp._{760}$ 303°	$[\alpha]_D = +12{,}44$ (20°).

Durch Behandlung mit Jodalkylen und Silberoxyd werden die alkoholischen Hydroxyle der Weinsäureester veraethert: Rechtsweinsäureester gibt mit JCH_3 und Ag_2O: d-**Dimethoxybernsteinsäuredimethylester** $\begin{matrix}CH_3OCHCOOCH_3\\CH_3OCHCOOCH_3\end{matrix}$, F. 51°, $Kp._{12}$ 132°, welcher durch Verseifen mit Baryt d-**Dimethoxybernsteinsäure**, F. 151°, liefert. Derartige Aetherester entstehen auch aus Silbertartrat mit Jodalkylen. Dagegen bildet sich aus den Weinsäureestern mit $NaOC_2H_5$ und Jodalkylen ein Gemisch von sym. und unsym. Dialkoxybernsteinsäureestern (S. 591), welche letzteren auch bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf sym. Dibrombernsteinsäureester entstehen (C. 1900 I, 404; 1901 II, 401).

Dimethylenweinsäuren $CH_2\langle{}^{O.CH\_CH.O}_{O.CO\ \ CO.O}\rangle CH_2$ s. C. 1902 I, 299.

Diacetyl-d-weinsäureanhydrid $(C_2H_3O_2)_2C_4H_2O_3$, F. 135°, wird durch Behandeln von Weinsäure mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure

dargestellt; liefert mit essigsaurem Pyridin bei 0° das Pyridinsalz des Oxymaleïnsäureanhydrids (vgl. S. 590). **Diacetyldimethylester, F. 103°. Diacetylweinsäuredianilid, F. 214°** (A. **279**, 138). **Diacetyl-d-weinsäureanil** siehe Diacetyltraubensäureanil S. 625; andere Imide s. B. **29**, 2710.

Nitroweinsäure $(NO_2O)_2C_2H_2(CO_2H)_2$, aus Weinsäure mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten, zerfällt in wässeriger Lösung unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 629) $CO_2H.C(OH)_2{-}C(OH)_2CO_2H$, die sich weiter in CO_2 und Tartronsäure zersetzt.

3. **Linksweinsäure** ist der gew. Rechtsweinsäure ganz ähnlich, schmilzt ebenfalls bei 167—170° und unterscheidet sich von dieser nur dadurch, dass sie die Polarisationsebene gleich stark nach links ablenkt. Auch die Salze beider Säuren sind sehr ähnlich und meist isomorph, zeigen aber entgegengesetzt hemiëdrische Flächen, vgl. Spaltung der Traubensäure. Der Dimethylester hat denselben Schmelzpunkt und Kochpunkt wie der Dimethylester der Rechtsweinsäure (s. o.); vgl. auch Traubensäureester (S. 624). Wie die Linksweinsäure aus Traubensäure gewonnen wird, ist bei der letzteren eingehend besprochen worden (S. 624). In concentrirter Lösung verbindet sie sich mit Rechtsweinsäure zu Traubensäure.

4. **Inactive Weinsäure**, *Meso-* oder *Antiweinsäure*, entsteht 1. durch Oxydation von Sorbinöl und i-Erythrit mittelst Salpetersäure, ferner 2. aus gew. Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd neben Traubensäure (S. 623), 3. aus Maleïnsäure und 4. aus Phenol mittelst Chamäleon (B. **24**, 1753). Man gewinnt sie durch Erhitzen von d-Weinsäure mit etwas Wasser auf 165° neben Traubensäure; rein nach 3. aus Maleïnsäure. Sie enthält ein Molecül Krystallwasser.

Calciumsalz $C_4H_4O_6Ca + 3H_2O$ (A. **226**, 198). **Baryumsalz** $C_4H_4O_6Ba + H_2O$ (A. **292**, 315). **Dimethylester, F. 111°. Diaethylester, F. 54°, Kp.$_{14}$ 156°** (B. **21**, 517). **Mesoweinsäurenitril** CN.CH(OH).CH(OH)CN schmilzt bei **131°** unter Zersetzung, entsteht durch Addition von Blausäure an Glyoxal in Alkohol. **Diacetylmesoweinsäurenitril, F. 76°** (B. **27**, R. 749).

Diamidobernsteinsäuren $CO_2H.CH(NH_2)CH(NH_2)CO_2H$ entstehen bei der Reduction des Diphenylhydrazons der Dioxobernsteinsäure (S. 629) mit Natriumamalgam. Die eine entspricht der Mesoweinsäure (s. o.), die andere der Traubensäure (S. 623), wie durch Umwandlung in diese Säuren bewiesen wurde (B. **26**, 1980).

Dianilinobernsteinsäureester $CO_2C_2H_5.CH(NHC_6H_5)\,CH(NHC_6H_5).CO_2C_5H_5$, **F. 149°**, aus Dibrom- und Isodibrombernsteinsäureester mit Anilin in Alkohol bei **100°** s. B. **27**, 1604.

Imidobernsteinaethylestersäure $NH{<}\begin{matrix}CHCO_2C_2H_5\\ CHCO_2H\end{matrix}$, F. 98°, entsteht aus dem Imidobernsteinaminsäureester, einem Product der Einwirkung von alkoh. NH_3 auf Dibrombernsteinsäureester, mit HCl-Säure (B. **25**, 646).

Azinbernsteinsäureester $(CO_2C_2H_5)_2.C_2H_2.N_2C_2H_2(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht

aus Diazoessigester; über einen isomeren Ester aus dem Diazobernsteinsäureester s. B. **29**, 763.

Oxycitraconsäure $O<\begin{matrix}C(CH_3).CO_2H\\CH.CO_2H\end{matrix}$ zersetzt sich bei 162°. Sie entsteht beim Behandeln von *α*-**Chlorcitramalsäure**, F. 139°, dem Additionsproduct von ClOH an Citraconsäure, mit Alkalilauge und geht mit HCl in die 3-**Chlorcitramalsäure** über, welche bei 162° u. Zers. schmilzt (**A. 258**, 87).

Oxyparaconsäure $\begin{matrix}CH_2-CO\\CO_2H.C(OH).CH_2\end{matrix}>O$, F. 104°, aus Itaconsäure (S. 543) mit MnO_4K.

Dimethyltraubensäure $\begin{matrix}CH_3C(OH)CO_2H\\CH_3C(OH)CO_2H\end{matrix}+H_2O$, schmilzt bei 177 bis 178° unter Zers., bildet sich 1. aus Brenztraubensäure (S. 431) durch Reduction (B. **25**, 397) und 2. aus Diacetyl (S. 374) mit CNH und Salzsäure (B. **22**, R. 137).

αβ-**Dioxyglutarsäure** $CO_2H.CH(OH).CH(OH).CH_2.CO_2H$, F. 155—156°, aus dem Bromadditionsproduct der Glutaconsäure (B. **18**, 2517).

αγ-**Dioxyglutarsäure** $CO_2H.CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$ entsteht aus Dioxypropenyltricarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Isosaccharins (S. 642 durch Abspaltung von CO_2 (B. **18**, 2516).

αγ-**Dioxy-αγ-dimethylglutarsäuren** $\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}>C(OH).CH_2C(OH)<\begin{matrix}CO_2H\\CH_3\end{matrix}$. Die Säure vom F. 98° ist aus Aether in enantiomorphen Krystallen erhalten worden. Die zweite Säure geht leicht in eine bei 189—190° schmelzende **Lactonsäure** über, die beim Erhitzen ein **Dilacton**, F. 104—105°, Kp. 235°, liefert. Beide Säuren entstehen aus Acetylaceton mit CNH (B. **24**, 4006; vgl. B. **25**, 3221). *αβ*-**Dioxy-γγ-dimethylglutarlactonsäure** s. S. 594. *αγ*-**Dioxy-ββ-dimethylglutarsäure** $(CH_3)_2C[CH(OH)COOH]_2$, **Lactonsäure**, F. 141°, s. C. 1901 II, 109. *αγ*-**Dioxy-αβγ-trimethylglutarsäure** s. B. **28**, 2940.

Dimethyldioxyadipinsäuren aus Acetonylaceton mit CNH s. B. **29**, 819.

Dioxysuberinsäure und **Dioxysebacinsäure** s. Adipinsäurealdehyd und Korksäurealdehyd S. 372.

Cineolsäure $C_{10}H_{16}O_5$, das aethylenoxydartige Anhydrid einer Dioxydicarbonsäure wird im Anschluss an das Cineol Bd. II abgehandelt.

Di-*ω*-oxypropylmalonsäurelacton $\begin{matrix}CH_2CH_2.CH_2\\O\cdots\quad CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_2CH_2CH_2\\CO\quad O\end{matrix}$, F. 106°, aus Diallylmalonsäure (S. 550) mit BrH-Säure (**A. 216**, 67).

Dioxyolefindicarbonsäuren: Dioxymaleïnsäure $CO_2H.C(OH):C(OH).CO_2H+2H_2O$, entsteht durch Oxydation der Weinsäure mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart kleiner Mengen eines Eisenoxydulsalzes im Sonnenlicht. Mit BrH in Eisessiglösung erwärmt geht sie in eine isomere Verbindung über, die vielleicht als Dioxyfumarsäure anzusehen ist. Vgl. auch Glycolylaldehyd (S. 364) und Dioxyweinsäure (S. 629). **Diacetyldioxymaleïnsäure**, F. 98° (Fenton, B. **29**, R. 547; C. 1898 I, 31; II, 276).

11. Oxyketondicarbonsäuren. Aethoxyloxalessigester $CO_2C_2H_5.CO.CH(OC_2H_5)CO_2C_2H_5$, Kp.$_{17}$ 155°, aus Oxalester und Aethylglycolsäureester, gibt unter gewöhnlichem Druck destillirt Aethoxylmalonsäureester (B. **31**, 552).

Nitrilobernsteinsäurediaethylester $N<\begin{matrix}CH-CO_2C_2H_5\\C-\quad CO_2C_2H_5\end{matrix}$, Kp.$_{40}$ 154°, entsteht aus dem Silbersalz der *β*-Oximidobernsteinestersäure (S. 592) mit Jodaethyl und nachheriger Destillation (B. **23**, R. 561; **24**, 2289).

α-Keto-γ-valerolacton-γ-carbonsäure $CH_3C(CO_2H).CH_2$ / O / $CO > CO$, F. 117°, entsteht aus Brenztraubensäure (S. 431) spontan beim Stehen oder schneller durch Einwirkung von Salzsäure. Die Ketovalerolactoncarbonsäure vermag auch in einer tautomeren Enol-Form zu reagiren, liefert andrerseits ein Phenylhydrazon, das unter Lactonspaltung und *Lactam*bildung in Phenylmethylpyridazoncarbonsäure $CH_3C=CH$ / $CO.N(C_6H_5).N$ $COOH$ (Bd. II) übergeht. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure bildet die Ketovalerolactoncarbonsäure: Brenzweinsäure (S. 528) (A. **317**, 1; **319**, 121; C. 1902 II, 508).

α-Keto-β-methyl-γ-caprolacton-γ-carbonsäure $C_2H_5C(COOH).CHCH_3$ / O . CO - CO, F. 128°, aus α-Methyloxalessigester (S. 591) mit 70—80 pct. Schwefelsäure (B. **35**, 1626).

Carbotetrinsäureaethylester $CO_2C_2H_5.CH_2.CH.CO.CH_2$ / CO O, F. 96°, entsteht aus Bromacetbernsteinsäureester durch Destillation.

12. Diketondicarbonsäuren.

Dioxyweinsäure $(HO)_2CCO_2H$ / $(HO)_2CCO_2H$, schmilzt bei 98° unter Zersetzung (B. **22**, 2015). Sie wird 1. durch Einwirkung von salpetriger Säure auf eine aetherische Lösung von Protocatechusäure, Brenzcatechin oder Guajacol (Bd. II) erhalten, sowie 2. durch Oxydation der Dioxymaleïnsäure und 3. durch freiwillige Zersetzung von Nitroweinsäure; über ihre Darstellung aus letzterer vgl. A. **302**, 291 Anm.

Früher für Carboxytartronsäure $C(OH)(CO_2H)_3$ angesehen, bildete ihre Entstehung aus den genannten Benzolderivaten einen Beweisgrund für die Annahme, dass im Benzol ein Kohlenstoffatom mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden sei. Allein Kekulé entzog dieser Beweisführung die Unterlage, indem er zeigte, dass die für Carboxytartronsäure gehaltene Verbindung auch aus Nitroweinsäure durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure dargestellt und durch Reduction in Traubensäure und Mesoweinsäure umgewandelt werden kann. Daher nannte er sie Dioxyweinsäure, denn sie steht zu der Weinsäure in derselben Beziehung wie die Glyoxylsäure (S. 425) zur Glycolsäure, und die Mesoxalsäure (S. 587) zur Tartronsäure (A. **221**, 230). Durch geeignete Reductionsmittel kann die Dioxyweinsäure auch in Dioxymaleïnsäure umgewandelt werden (S. 628; C. 1898 I, 31).

Mit Natriumbisulfit liefert dioxyweinsaures Natron: Glyoxal (S. 371).

Natriumsalz $C_4H_4O_8Na_2 + 2H_2O$, schwer lösliches Krystallpulver, dient zur Abscheidung der Säure und kann zur Bestimmung des Natriums verwendet werden (C. 1898 I, 688). Ueber andere Salze vgl. C. 1898 II, 276. Die **Dioxyweinsäureester** sind nicht bekannt, wohl aber der **Dioxyoxobernsteinsäurediaethylester** $CO_2C_2H_5.C(OH)_2CO.CO_2C_2H_5$, F. 116—118°, farblose Krystalle, die durch Addition von Wasser aus dem **Dioxobernsteinsäurediaethylester** $CO_2C_2H_5.CO.CO.CO_2C_2H_5$, Kp. 233°, $Kp._{13}$ 116°, D_{20} 1,1896, entstehen und bei der Destillation unter vermindertem Druck in den letzteren Ester übergehen. Der Dioxobernsteinsäurediaethylester wird durch Einwirkung von HCl auf das in Alkohol suspendirte Natriumsalz der Dioxyweinsäure erhalten. Er ist eine dickliche Flüssigkeit von orangegelber Farbe (B. **25**,

1975) (vgl. α-Diketone S. 373), die am Rückflusskühler gekocht CO abspaltet und Oxomalonsäureester (S. 588) und Oxalester liefert (B. **27**, 1304).

Von der Dioxobernsteinsäure sind 2 isomere **Dioxime** bekannt (B. **24**, 1215). **Furazandicarbonsäure**, das Oximanhydrid des Dioxims s. Bd. II. **Dioximidohyperoxydbernsteinsäure** $\begin{matrix}O.N{:}C.CO_2H\\ O.N{:}C.CO_2H\end{matrix}$ ein zersetzliches Oel, das durch Oxydation des Isonitrosoessig- und -acetessigesters (S. 429, 571) mit Salpetersäure entsteht (B. **28**, 1213). Mit Amidoguanidin verbindet sich Dioxyweinsäure zu **Dioxyweinsäurebisamidoguanidin** $\begin{matrix}N_2H_3.C.NH.N{:}C.CO_2H\\ N_2H_3.C.NH.N{:}C.CO_2H\end{matrix}$ (A. **302**, 291).

Von der Dioxobernsteinsäure leiten sich das **Pyrazolonopyrazolon** (Bd. II) ein Doppellactazam, ein Monophenylhydrazon und ein Phenylosazon ab, das dem letzteren entsprechende Lactazam ist der Grundkörper eines gelben Farbstoffes, des

Tartrazins, welches Bd. II bei den Pyrazolonen abgehandelt wird (A. **294**, 219).

Von dem Dioxobernsteinsäurediaethylester sind drei isomere Osazone: α- vom F. 121°, β- vom F. 136—137° und γ- vom F. 175° bekannt, von denen der α-Körper in Lösung allmählich von selbst, rascher mit Jod oder SO_2 in den β-Körper übergeht. Sämmtliche Osazone unterliegen leicht der Pyrazolonbildung.

Oxaldiessigsäure, *Ketipinsäure* $CO_2H.CH_2CO.CO.CH_2.CO_2H$ wird durch conc. Salzsäure aus dem Ester als weisses, unlösliches Pulver abgeschieden, das durch Erhitzen in $2CO_2$ und Diacetyl (S. 374) zerfällt.

Oxaldiessigsäureester, *Ketipinsäureester* $CO_2C_2H_5.CH_2COCO.CH_2CO_2C_2H_5$, entsteht ähnlich dem Oxalessigester (S. 590) aus einem Gemenge von Oxalsäureester mit 2 Mol. Essigsäureester durch Einwirkung von Natrium (B. **20**, 591); ferner aus Oxalsäureester und Chloressigsäureester mittelst Zink (B. **20**, 202). Er bildet eine blättrige Krystallmasse, die bei 77° schmilzt, und durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung intensiv roth gefärbt wird. Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf den Ester entstehen **Tetrachlor-** und **Tetrabrom-oxaldiessigsäureester**. Ersterer, **Tetrachlordiketoadipinsäureester** genannt, ist auch durch Einwirkung von Chlor auf Dioxychinondicarbonsäureester erhalten worden (B. **20**, 3183). Das Osazon des Oxaldiessigesters lässt sich in das **Di-1-phenyl-3,3-bispyrazolon** (Bd. II) umwandeln (B. **28**, 68).

Ein Abkömmling der noch nicht bekannten Acetyloxalessigsäure ist das erste Einwirkungsproduct von Dicyan auf Acetessigester: **Imidoacetyloxalessigsäure** $CN.C(NH).CH<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$ s. S. 441.

Oxaldimethylacetessigsäureester $C_2H_5OCO.CO.CH_2COC(CH_3)_2CO_2C_2H_5$, durch Condensation von Oxalester und α-Dimethylacetessigester erhalten, destillirt unter gew. Druck unter theilweiser Abspaltung von CO; die freie Säure schmilzt bei 180° unter Zersetzung in CO_2 und $(CH_3)_2CHCO.CH_2CO\,COOH$. **Oxaldiaethylacetessigester** $C_2H_5OCOCOCH_2C(C_2H_5)_2CO_2C_2H_5$ kocht bei 275—285° unter Zers. in CO und α-Diaethylacetondicarbonsäureester (S. 594). Diese Ester zeigen grosse Aehnlichkeit mit dem Oxalessigester (B. **33**, 3432).

Oxallaevulinsäure, *Diketopimelinsäure* $CO_2H.CO.CH_2.CO.CH_2CH_2CO_2H$ schmilzt unzersetzt zwischen 100° und 125°. Man erhält sie aus ihrem **Aethylester**, F. 19°, dem Condensationsproduct von Oxalester mit Laevulinsäureester, durch Erwärmen mit Schwefelsäure. Die Säure spaltet sich beim Erhitzen in

CO_2, CO und in Laevulinsäure; durch Reduction geht sie in n-Pimelinsäure über (B. **31**, 622).

sym-Diacetyl- oder Diacetbernsteinsäure $C_8H_{10}O_6$. Ihr Aethylester entsteht durch Electrolyse oder durch Einwirkung von Jod aus Natriumacetessigester (A. **201**, 144; B. **28**, R. 452):

$$\begin{matrix}CH_3\,CO.CHNa.CO_2R\\ CH_3.CO.CHNa.CO_2R\end{matrix} + J_2 = \begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2R\\ CH_3.CO\,\dot{C}H.CO_2R\end{matrix} + 2NaJ.$$

Die Theorie lässt unter Berücksichtigung der Enolformen 13 Isomere voraussehen, zwei optisch active und zwei optisch inactive Ketoformen, drei cis-trans-isomere Doppelenolformen, vier optisch active und zwei racemisch gemischte Keto-Enolformen. Von den sieben optisch inactiven Formen sind fünf bekannt geworden: β- u. γ-Ketoform, F. 90° und 68°; α_1, α_2, α_3-Enolform flüssig, F. 21°, F. 31° (A. **306**, 332). Durch Erhitzen oder Einwirkung von Säuren geht der Diacetbernsteinsäureester in Carbopyrotritrarsäureester (ein Derivat des Furfurans) über, mit Ammoniak und den Aminen entstehen Pyrrolderivate, — eine Reaction, die zum Nachweis des Diacetbernsteinsäureesters dienen kann (B. **19**, 46). Mit Phenylhydrazin entstehen (analog wie aus Acetessigester) Bispyrazolonderivate (A. **238**, 168).

Beim Kochen mit Pottaschelösung erleidet Diacetbernsteinsäureester die Ketonspaltung in $2CO_2$ und Acetonylaceton (S. 376).

Asym. **Diacetbernsteinsäureester** $(CH_3CO)_2C(CO_2C_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$, Kp. 275°, aus Acetbernsteinsäureesternatrium mit Acetylchlorid (J. pr. Ch. [2] **65**, 532).

$\alpha\beta$-Diacetylglutarsäure $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2H\\ CH_3.CO.\dot{C}H.CH_2.CO_2H\end{matrix}$. Ihr Diaethylester entsteht aus Na-Acetessigester mit β-Bromlaevulinsäureester (S. 447) und bildet als γ-Diketoverbindung mit Ammoniak ein Pyrrolderivat (B. **19**, 47).

$\alpha\gamma$-Diacetylglutarsäureester $\begin{matrix}CH_3COCH\\ CH_3COCH\end{matrix}\!>\!CH_2\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}$ entsteht aus Formaldehyd und Acetessigester bei Gegenwart kleiner Mengen eines primären oder secundären Amins (Knoevenagel A. **288**, 321; B. **31**, 1388). Er geht leicht in ein Tetrahydrobenzolderivat (S. 377) über. Ebenso verhalten sich die aus homologen Aldehyden dargestellten β-Alkyl-$\alpha\gamma$-diacetylglutarsäureester.

$\alpha\delta$-Diacetyladipinsäure $\begin{matrix}CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H\\ CH_2.CH(CO.CH_3).CO_2H\end{matrix}$. Ihr Diaethylester wird durch Einwirkung von Aethylenbromid auf 2 Mol. Natriumacetessigester gebildet, mit Phenylhydrazin entsteht aus ihm (als dem Ester einer Di-β-ketonsäure) ein Bispyrazolonderivat (B. **19**, 2045).

Diacetyl-dimethylpimelinsäure (B. **24**, R. 729).

Dilaevulinsäure 4,7-*Dekandiondisäure* $\begin{matrix}CH_2.CO.CH_2CH_2CO_2H\\ CH_2.CO.CH_2CH_2CO_2H\end{matrix}$ entsteht aus δ-Furfurallaevulinsäure mit alkoholischer Salzsäure (A. **294**, 167).

Durch Einwirkung von Jod auf Dinatrium-diacetbernsteinsäureester (s. o.) entsteht **Diacetylfumarsäureester** $\begin{matrix}CH_3\,CO.C.CO_2R\\ CH_3.CO.\ddot{C}.CO_2R\end{matrix}$, der bei 96° schmilzt (B. **30**, 1991).

Methenylbisacetessigester $\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ CH_3CO\end{matrix}\!>\!CH.CH\!=\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\ COCH_3\end{matrix}$ s. Aethoxymethylenacetessigester (S. 570).

13. Oxytricarbonsäuren.

Citronensäure, *Oxytricarballylsäure*, *Acidum citricum*, $CO_2H.CH_2.C(OH)(CO_2H).CH_2CO_2H + H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 153° (B. **25**, 1159), findet sich in freiem Zustande in den Citronen, Johannisbeeren, Preisselbeeren, in der Runkelrübe und in einigen anderen sauren Früchten. Man gewinnt sie im Grossen aus dem Citronensaft und durch Gährung der Glucose, bewirkt durch gewisse Pilze: *Citromycetes pfefferianus* und *glaber* (B. **26**, R. 696; **27**, R. 78, 448).

Synthetisch entsteht die Citronensäure aus β-Dichloraceton, indem die zunächst durch Einwirkung von CNH und Salzsäure gebildete Dichloracetonsäure mittelst Cyankalium in das Dicyanid übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird:

$$\begin{array}{lllll} CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2CN & CH_2CO_2H \\ CO \rightarrow & C(OH)CN \rightarrow & C(OH)CO_2H \rightarrow & C(OH)CO_2H \rightarrow & C(OH)CO_2H. \\ CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2Cl & CH_2CN & CH_2CO_2H \end{array}$$

Ferner entsteht die Citronensäure aus Acetondicarbonsäureestern $CO(CH_2.CO_2R)_2$ (S. 593) durch Einwirkung von CNH und Salzsäure; als Zwischenproducte sind bei dieser Reaction das Citrodimethylesteramid $NH_2COC(OH)(CO_2CH_3)_2$, F. 106—107°, und die sym. Citrodimethylestersäure (S. 632) erhalten worden (Privatmittheilung von G. Schroeter und L. Schmitz).

Der Citronensäureaethylester entsteht auch in kleiner Menge aus Bromessigester und Oxalessigester mit Zink (C. 1897 I, 802).

Eigenschaften. Die Citronensäure krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, die sich in vier Theilen Wasser von 20°, ziemlich leicht in Alkohol, sehr wenig in Aether lösen.

Die wässerige Lösung wird durch Kalkmilch in der Kälte nicht gefällt; beim Kochen scheidet sich das Tricalciumsalz aus, das auch in Kalilauge unlöslich ist (vgl. d-Weinsäure).

Umwandlungen. Die Citronensäure geht bei 175° in *Aconitsäure* (S. 617) über. Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperatur zerfällt die Aconitsäure in Wasser und ihre Anhydridsäure, die sich in CO_2 und *Itaconsäureanhydrid* (S. 544) und dieses theilweise in *Citraconsäureanhydrid* (S. 544) umwandelt (B. **18**, 1541). Ein anderer Theil der Citronensäure verliert Wasser und CO, um in Acetondicarbonsäure überzugehen, die sich sofort in $2CO_2$ und *Aceton* spaltet:

$$\begin{array}{lllll} & CHCO_2H & CHCO_2H & CH_2 \\ CH_2.CO_2H & \rightarrow C.CO_2H & \rightarrow C.CO & \dashrightarrow C.CO \\ C(OH)CO_2H & CH_2CO_2H & CH_2CO\!>\!O & CH_2CO\!>\!O \\ CH_2.CO_2H & CH_2CO_2H & CH_3 & CH_3 \\ & \rightarrow CO & \rightarrow CO & \downarrow C.CO \\ & CH_2CO_2H & CH_3 & CHCO\!>\!O \end{array}$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat und durch Oxydation mit Salpetersäure zerfällt sie in Essigsäure und Oxalsäure. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure entsteht Acetondicarbonsäure (S. 593). Auch durch Oxydation mit Permanganat wird die Citronensäure in Acetondicarbonsäure umgewandelt (C. 1900 I, 328).

Salze. Als dreibasische Säure bildet die Citronensäure drei Reihen von Salzen und ausserdem zwei verschiedene Mono- und zwei verschiedene Dialkalisalze (B. **26**, R. 687). **Calciumsalz** $(C_6H_5O_7)_2Ca_3 + 4H_2O$ scheidet sich beim Kochen aus (s. o.).

Ester. **Trimethylester**, F. 79°, Kp.$_{16}$ 176°. **Dimethylester**, *Citrodimethylestersäure* $CH_2(COOCH_3)C(OH)(COOH)CH_2COOCH_3$, F. 125—126°, entsteht bei partieller Veresterung, krystallisirt mit $1H_2O$; ist schwer löslich in kaltem Wasser (B. **35**, 2085). **Acetylcitronensäuretrimethylester**, Kp.$_{15}$ 171°, zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Essigsäure und Aconitsäureester (B. **18**, 1954). **Acetylcitronensäureanhydrid**, F. 121° (B. **22**, 984), zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in CO_2, Essigsäure und Citraconsäureanhydrid. **Methylencitronensäure** $CH_2<\begin{matrix}O.C(CH_2COOH)_2\\ O.CO\end{matrix}$, F. 208°, aus Citronensäure mit Formaldehyd und Salzsäure (C. 1902 I, 299, 738). Durch Einwirkung von Jodmethyl und Silberoxyd auf den Citronensäuretrimethylester entsteht **Methylocitronensäuretrimethylester** $CH_3O.C_3H_4(CO_2CH_3)_3$ (Privatmittheilung von R. Anschütz).

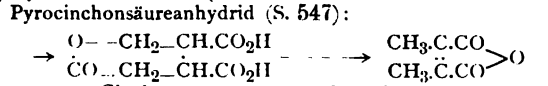
Citramid $C_3H_4(OH)(CONH_2)_3$ wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure beim Erwärmen zu *Citrazinsäure* (Dioxypyridincarbonsäure) condensirt (B. **17**, 2687; **23**, 831; **27**, R. 83).

Isocitronensäure $CO_2H.CH(OH).CH(CO_2H).CH_2CO_2H$ siehe Trichlormethylparaconsäure (S. 582), sie bildet leicht eine γ-Lactondicarbonsäure; ihr Ester, Kp.$_{14}$ 149° entsteht durch Reduction von Oxalbernsteinsäureester (A. **285**, 7).

α-Methyl-isocitronensäure $CO_2H.C(CH_3)(OH).CH(CO_2H).CH_2CO_2H$ entsteht aus Acetbernsteinsäureester mit Blausäure und Salzsäure und geht aus ihren Salzen abgeschieden sofort in **$\beta\gamma$-Dicarboxy-γ-valerolacton** über, das auch durch Oxydation von Isopropylbernsteinsäure oder Pimelinsäure und aus Terebinsäure durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht und beim Erhitzen in H_2O, CO_2 und Pyrocinchonsäureanhydrid zerfällt (B. **32**, 3661).

$\alpha\alpha$-Dimethyl-γ-oxytricarballyllactonsäure (B. **30**, 1960) aus $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure s. Abbauproducte des Pinen's Bd. II.

Cinchonsäure, *Butenyl-δ-oxy-αβγ-tricarbonsäurelacton*, F. 168° (A. **234**, 85; B. **25**, R. 904), entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchomeronsäure oder $\beta\gamma$-Pyridincarbonsäure (Bd. II). Zerfällt beim Erhitzen über 168° in CO_2 und Pyrocinchonsäureanhydrid (S. 547):



Cinchomeronsäure — Cinchonsäure — Pyrocinchonsäureanh.

14. Ketontricarbonsäuren.

Carboxaethyloxalessigester, *Oxalmalonester* $CO_2C_2H_5.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$, Kp.$_{10}$ 220°, wird aus Natriummalonsäureester und Aethyloxalsäurechlorid erhalten (C. 1898 I, 440). Als stickstoffhaltiger Abkömmling der Carboxyoxalessigsäure ist der Cyanimidoisobernsteinsäureester (S. 514) aufzufassen.

Acetontricarbonsäureester $CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CH(CO_2C_2H_5)_2$ aus Malonsäureester und Natrium s. S. 514. **Cyanacetondicarbonsäureester** $CO_2C_2H_5.CH_2.CO.CH(CN)CO_2C_2H_5$, F. 44°, aus Acetondicarbonesternatrium mit Chlorcyan, gibt durch Umsetzung seiner Salze mit Jodalkylen O-Alkylaether der ungesättigten *Enol*-Form (C. 1901 I, 883).

Oxalbernsteinsäureester $\begin{matrix}CO_2C_2H_5.CO.CHCO_2C_2H_5\\ CH_2CO_2C_2H_5\end{matrix}$, Kp.$_{17}$ 155°, wird aus Oxalester und Bernsteinsäureester mit Natriumaethylat erhalten und spaltet sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in CO und Aethenyltricarbonsäureester (S. 615) (B. **27**, 797). Als β-Ketonsäureester färbt er sich in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid roth und bildet mit Phenylhydrazin ein Pyrazolonderivat (B. **27**, 797; A. **285**, 1).

α-Acettricarballylsäureester $CH_3.COCH(CO_2C_2H_5)CH(CO_2C_2H_5)CH_2(CO_2C_2H_5)$, Kp.$_9$ 175°, aus Chlorbernsteinsäureester oder aus Fumarsäureester und Natriumacetessigester (B. **28**, 3756; C. 1899 I, 180).

β-Acettricarballylsäureester $CO_2C_2H_5.CH_2.C(COCH_3)(CO_2C_2H_5).CH_2CO_2C_2H_5$, Kp.$_{16}$ 190°, entsteht aus Natriumacetbernsteinsäureester und Chloressigester und als Nebenproduct bei der Acetbernsteinsäureesterdarstellung (A. **295**, 94); siehe auch β-Acetglutarsäure S. 595.

Olefinketontricarbonsäuren: α-Acetaconitsäureester $\begin{matrix}CH_3CO\\ CO_2C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!CH.C(CO_2C_2H_5)=CH(CO_2C_2H_5)$ aus Chlorfumarsäureester, Chlormaleïnsäureester oder Acetylendicarbonsäureester und Natriumacetessigester (C. 1900 II, 92).

15. Tetracarbonsäuren.

A. Paraffintetracarbonsäuren.

Bildungsweisen. 1. Aus Natriummalonsäureester und Jod. 2a. Aus Natriumverbindungen von Malonsäureestern und Alkylendihalogeniden oder Halogenmalonsäureestern. 2b. Aus Natriumverbindungen von Tricarbonsäureestern und Halogenessigestern. 3. Durch Addition von Natriummalonsäureester an Ester ungesättigter Dicarbonsäuren u. s. w. Sie sind meist nur in Form ihrer Ester bekannt.

Sym. **Aethantetracarbonsäure**, *Dimalonsäure*, $(CO_2H)_2CH\_CH(CO_2H)_2$ schmilzt bei 167—169° und geht bei höherem Erhitzen in Aethylenbernsteinsäure über, sie wird aus dem Ester durch Natronlauge erhalten (B. **25**, 1158). Aethylester, F. 76°, Kp. 305° u. Z., entsteht durch Electrolyse (B. **28**, R. 450), durch Einwirkung von Chlormalonsäureester und von Jod aus Natriummalonsäureester und durch Erhitzen von Dioxalbernsteinsäureester (S. 680). Durch wässerige Kalilauge wird er unter Abspaltung von CO_2 zu Aethantricarbonsäure verseift (S. 615). Dihydrazid siehe B. **28**, 1722. — Mit Natriumaethylat gibt Aethantetracarbonsäureester eine Dinatriumverbindung, welche mit o-Xylylenbromid $C_6H_4(CH_2Br)_2$ Tetrahydronaphtalin-tetracarbonsäureester bildet (B. **17**, 449).

Ueber **Aethylaethantetracarbonsäureester** s. B. **17**, 2783.

Ueber **Dimethyl-aethantetracarbonsäureester** s. B. **18**, 1202; **28**, R. 451.

Ueber **Diaethyl-aethantetracarbonsäureester** s. B. **21**, 2085; **28**, R. 452.

Alkylendimalonsäuren. Die folgenden Säuren fasst man zweckmässig als Alkylendimalonsäuren auf: Methylen-, Aethylen-, Trimethylendimalonsäuren. Ihre Aethylester entstehen bei der Einwirkung von Methylenjodid, Aethylenbromid, Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester, sowie durch Einwirkung aliphatischer Aldehyde auf Malonsäureester bei Gegen-

wart von Diaethylamin, Piperidin u. ä. Basen. Als Zwischenproducte der Reaction entstehen in letzterem Falle die entsprechenden Aldehydamine wie **Methylenbispiperidin** $CH_2(NC_5H_{10})_2$, die sich mit Malonsäureester zu den Alkylidendimalonsäureestern umsetzen.

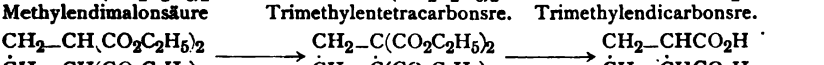
Methylendimalonsäureester, *Dicarboxyglutarsäureester*, *β-Propantetracarbonsäureester* $CH_2[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$, Kp.$_{18}$ 205°, entsteht 1. aus Formaldehyd oder Methylenjodid (B. **22**, 3294; **27**, 2345; **31**, 738, 2585) und Malonsäureester, 2. aus β-Propylentetracarbonsäureester durch Reduction (B. **28**, R. 240); gibt mit NH_3 das Tetramid $CH_2[CH\ CONH_2)_2]_2$, F. 249°, das beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das Diimid $CH_2[CH(CO)_2NH]_2$ übergeht (J. pr.Ch. [2] **66**, 1).

Aethylidendimalonsäureester $CH_3CH[CH(CO_2C_2H_5)_2]_2$ entsteht durch Vereinigung von Aethylidenmalonsäureester (S. 535) mit Natriummalonsäureester.

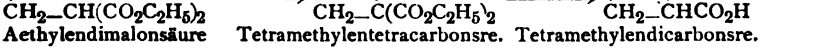
Aethylendimalonsäureester, *Butantetracarbonsäureester* $(CO_2C_2H_5)_2CH{-}CH_2.CH_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht neben Cyclopropandicarbonsäureester bei der Einwirkung von Aethylenbromid oder besser Aethylenchlorid auf Natriummalonsäureester (B. **19**, 2038; C. 1897 II, 541); siehe auch Trimethylen-1,1-dicarbonsäure und Hexamethylen-1,1-4,4-tetracarbonsäureester Bd. II. Seine Dinatriumverbindung gibt mit CH_2J_2 Cyclopentan-1,1,3,3-tetracarbonsäureester (B. **31**, 1950; Bd. II). **Alkylbutantetracarbonsäureester** s. B. **28**, R. 300, 464.

Trimethylendimalonsäureester, *Pentantetracarbonsäureester* $(CO_2C_2H_5)_2CH{-}CH_2.CH_2.CH_2{-}CH(CO_2C_2H_5)_2$ entstehen neben Cyclobutandicarbonsäureester (s. d.) aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester; siehe auch Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester Bd. II.

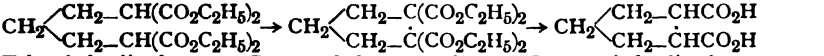
Wichtig ist, dass die Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester durch Einwirkung von Brom oder Jod oder von CH_2J_2 und $CH_2Br.CH_2Br$ in Cycloparaffintetracarbonsäureester übergehen. Wie die Alkylendimalonsäuren durch Abspaltung von 2 CO_2-Gruppen Alkylendiessigsäuren liefern, so die aus den ersteren gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren: Cycloparaffindicarbonsäuren:



Methylendimalonsäure — Trimethylentetracarbonsre. — Trimethylendicarbonsre.



Aethylendimalonsäure — Tetramethylentetracarbonsre. — Tetramethylendicarbonsre.



Trimethylendimalonsäure — Pentamethylentetracarbonsre. — Pentamethylendicarbons.

Propan-αββγ-tetracarbonsäure, *Malonsäure-diessigsäure* $(CO_2H)_2C(CH_2CO_2H)_2$ schmilzt bei 151° unter Zers. in CO_2 und Tricarballylsäure (S. 616). Ihr Aethylester, Kp.$_{200}$ 295°, entsteht aus Natriumaethantricarbonsäureester und Chloressigester.

Durch Addition von Natriummalonsäure- und Natriumalkylmalonsäureester an Olefindicarbonsäureester entstehen Tetracarbonsäureester, aus denen Tetracarbonsäuren erhalten werden, die durch Abspaltung von CO_2 in Tricarballylsäuren (S. 616) übergehen (J. pr. Ch. [2], **35**, 349; B. **24**, 311; 2889; **26**, 364). Bei der Addition von Citraconsäureester an Na-Malonsäureester und Na-Alkylmalonsäureester vollzieht sich z. Th. eine weitere Condensation der primär entstehenden Tetracarbonsäureester zu Ketocyclobutantricarbonsäureestern (s. B. II) (B. **33**, 3742), z. B.:

$$\begin{array}{l} COOR\,CH_2COOR \\ ROCO.\dot{C}H—\dot{C}(CH_3)COOR \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} CO\_CHCOOR \\ ROCO\dot{C}H\_\dot{C}(CH_3)COOR. \end{array}$$

Propan-$\alpha\alpha\beta\gamma$-tetracarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2CH.CH(CO_2C_2H_5)CH_2CO_2C_2H_5$, Kp. 203°, entsteht 1. aus Fumarsäureester und Natriummalonsäureester (vgl. Aethylidendimalonsäureester); 2. aus Monochlorbernsteinsäureester und Natriummalonsäureester (B. **23**, 3756; **24**, 596). Beim Verseifen mit alkoholischem Kali entsteht Tricarballylsäure. **α-Aethylpropan-$\alpha\alpha\beta\gamma$-tetracarbonsäureester** aus Natriumaethylmalonsäureester und Fumarsäureester bildet ein Na-Salz $(CO_2C_2H_5)_2C(C_2H_5).CH(CO_2C_2H_5).CHNa(CO_2C_2H_5)$, welches mit Jodmethyl **α-Aethyl-γ-methylpropan-$\alpha\alpha\beta\gamma$-tetracarbonsäureester** liefert (vgl. S. 615 und B. **33**, 3743).

$\alpha\alpha$-Dimethyl-β-cyantricarballylsäureaethylester, Kp.$_{25}$ 234°, entsteht aus Natriumcyanbernsteinsäureester (S. 615) und Bromisobuttersäureester (C. 1899 I, 826) und gibt mit kochender verdünnter Salzsäure verseift $\alpha\alpha$-Dimethyltricarballylsäure S. 616.

Butan-$\alpha\beta\gamma\delta$-tetracarbonsäure $CH_2(CO_2H).CH(CO_2H).CH(CO_2H).CH_2(CO_2H)$, F. 244°, aus α-Malon-tricarballylsäure. Dianhydrid, F. 173° (B. **26**, 364; **28**, 882).

Methylendibernsteinsäure $CH_2[CH(CO_2H)CH_2(CO_2H)]_2$, F. 215° u. Z. s. C. 1902 II, 733.

Trimethylendibernsteinsäure $\begin{matrix} CO_2H.CH_2 \\ CO_2H \end{matrix}\!\!>\!CH.[CH_2]_3CH\!<\!\begin{matrix} CH_2.CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$. F. 159°, entsteht durch Verseifen mit Salzsäure aus Trimethylendicyanbernsteinsäureester, dem Umsetzungsproduct von Trimethylenbromid mit Natriumcyanbernsteinsäureester (C. 1899 I, 326).

B. Olefintetracarbonsäuren.

Aethylen- oder Dicarbintetracarbonsäureester $(CO_2C_2H_5)_2C{=}C(CO_2C_2H_5)_2$, F. 58°, Kp. 325°, entsteht aus Dinatriummalonsäureester und Jod, aus Chlormalonsäureester mit Natriumaethylat (B. **29**, 1290), aus Brommalonsäureester mit CO_3K_2 oder tert. Basen (B. **32**, 860; **34**, 2077).

Dicarboxylglutaconsäure, Propylen-$\alpha\alpha\gamma\gamma$-tetracarbonsäureester, *Methenylbismalonsäureester* $(CO_2C_2H_5)_2CH.CH{=}C(CO_2C_2H_5)_2$ entsteht aus Natriummalonsäureester und $CHCl_3$ oder CCl_4 (B. **35**, 2881). Der Ester ist ein Oel, wird jedoch durch Einwirkung von Piperidin in Benzollösung in zwei bimoleculare Modificationen, F. 103° und 88°, übergeführt, die durch Natriumalkoholat wieder das Na-Salz des gewöhnlichen Esters liefern. Der bei 103° schmelzende Ester gibt durch Verseifen mit Salzsäure die bei 207° schmelzende bimere Glutaconsäure (S. 549), während aus dem gew. Ester die bei 137° schmelzende einfache Glutaconsäure entsteht (B. **34**, 675); durch Reduction mit Natriumamalgam gibt der flüssige Ester Dicarboxylglutarsäureester (S. 635). Beim Erhitzen verwandelt er sich in ein δ-Lacton, F. 94°, unter Abspaltung von Alkohol (B. **22**, 1419; **26**, R. 9; A. **297**, 86).

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5.CH.CO_2C_2H_5 \\ \qquad\quad\;\; \dot{C}H \\ CO_2C_2H_5.\ddot{C}.COOC_2H_5 \end{array} \xrightarrow{-C_2H_5OH} \begin{array}{l} CO_2C_2H_5.C{=}\;\; C—OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad\;\; \dot{C}H \;\; \dot{O} \\ CO_2C_2H_5.\ddot{C}——\dot{C}O \end{array}$$

Mit Alkalilauge erhitzt zerfällt er in Ameisensäure und Malonsäure, daneben entsteht Glutaconsäure (S. 549) (B. **27**, 3061; C. 1897 I, 29, 229). Vgl. auch Isoaconitsäure S. 617. Bei der Einwirkung von Ammoniak, Hydrazin und Hydroxylamin auf Dicarboxylglutaconsäureester spaltet sich Malonsäureester ab und es entstehen cyclische Abkömmlinge der Oxymethylenmalonsäure (S. 584).

Mit Anilin verbindet er sich bei 0° in Aether zu **β-Anilindicarboxylglutarsäureester**, F. 46°, der durch weitere Einwirkung von Anilin die vorher erwähnte Spaltung erleidet (B. **30**, 1757, 2022). Auf der Spaltung in Oxymethylenmalonsäure beruht wahrscheinlich auch die Bildung der Trimesinsäure (Bd. II) beim Erhitzen des Na-Dicarboxylglutaconsäureesters mit Alkohol auf 150° (C. **1901** I, 822).

αγ-Dicyanglutaconsäureester $\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CN\end{matrix}\!>\!CH\!-\!CH=C\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CN\end{matrix}$, F. 178° und **αγ-Dicyanglutaconsäureamid** bilden sich aus $CHCl_3$ oder CCl_4 und Natriumcyanessigester beziehungsweise Natriumcyanacetamid (C. 1898 I, 29, 37; B. **35**, 2881).

Butentetracarbonsäureester $CH_2(CO_2R).C(CO_2R)_2CH{:}CH(CO_2R)$, Kp.$_{14}$ 216—218°, aus Na-Isaconitsäureester und Bromessigester (C. 1902 II, 722).

VII. Die fünfwerthigen Alkohole oder Pentite und ihre Oxydationsproducte.

1. Fünfwerthige Alkohole, Pentite.

Ausser einem in der Natur vorkommenden Pentit sind die übrigen sämmtlich durch Reduction der entsprechenden Aldopentosen mit Natriumamalgam erhalten worden. Die Constitution der Pentite folgt aus der Constitution der Aldopentosen, aus denen sie entstehen (S. 638). Von den einfachsten Pentiten $C_5H_7(OH)_5$ oder $CH_2(OH)\overset{*}{C}H(OH).CH(OH).\overset{*}{C}H(OH).CH_2OH$ lässt die Theorie fünf Modificationen voraussehen (vgl. S. 38), da die Formel zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, die durch ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom getrennt sind: Zwei optisch active Modificationen: d- und l-Arabit, dann die Verbindung dieser beiden zu einer spaltbaren inactiven Modification [d+l]-Arabit, und zwei durch intramolecularen Ausgleich optisch inactive, nicht spaltbare Modificationen: Xylit und Adonit. Durch Brom und Soda werden die Pentite zu Pentosen oxydirt (B. **27**, 2486). Ueber die stereochemische Constitution der Pentite, vergl. S. 663.

Die Zahl der möglichen Klassen der fünfwerthigen Alkohole beträgt 21, die Zahl der Körperklassen, die man als Oxydationsproducte der Pentite auffassen kann, beträgt 55, wenn man die Oxyverbindungen nicht nach der Natur der Alkoholhydroxyle in Unterklassen abtheilt, anderenfalls steigt die Zahl auf 231.

1. l-**Arabit** $C_5H_7(OH)_5$, F. 102°, dreht auf Zusatz von Borax zu seiner wässerigen Lösung links, entsteht durch Reduction der gewöhnlichen oder l-Arabinose (S. 640) und schmeckt süss (B. **24**, 538, 1839 Anm.). **Benzalarabit**, F. 150° (B. **27**, 1535). **Diacetonarabit**, Kp.$_{23}$ 145—152° (B. **28**, 2533). d-**Arabit**, rechtsdrehend, entsteht durch Reduction der d-Arabinose sowohl als der d-Lyxose und vereinigt sich mit dem l-Arabit zu dem racemischen [d+l]-**Arabit**, F. 105—106° (B. **32**, 555; **33**, 1802).

2. **Xylit** $C_5H_7(OH)_5$, syrupartig, optisch inactiv, entsteht durch Reduction von Xylose (S. 640; B. **24**, 538, 1839 Anm., R. 567; **27**, 2487).

3. **Adonit**, $C_5H_7(OH)_5$, F. 102°, optisch inactiv, findet sich in *Adonis*

vernalis und entsteht durch Reduction von Ribose (S. 641; B. **26**, 633). **Adonitdiformacetal**, F. 145° (B. **27**, 1893). **Adonit-diaceton**, $Kp._{17}$ 150—155°.

4. **Rhamnit** $CH_3.C_5H_6(OH)_5$. F. 121°, rechtsdrehend, entsteht aus Rhamnose durch Reduction (S. 641; B. **23**, 3103). **Dimethylenrhamnit** $CH_3.C_5H_6O_4(CH_2)_2OH$, F. 138° (A. **299**, 321).

2. Tetraoxyaldehyde, Aldopentosen.

Die Tetraoxyaldehyde, die ersten Oxydationsproducte fünfsäuriger Alkohole, sind genetisch verknüpft mit den Pentaoxyaldehyden oder Aldohexosen der ersten Klasse der Kohlenhydrate im engeren Sinne (S. 647), denen die Aldopentosen auch im chemischen Verhalten ungemein ähnlich sind. Während früher die Kohlenhydrate eine Sonderstellung im Gebiete der aliphatischen Chemie einnahmen, sind sie jetzt in nahe Beziehungen zu einfacheren Körperklassen getreten. Alle Aldehyd- und Ketonalkohole, die als erste Oxydationsproducte der einfachsten Vertreter der mehrwerthigen Alkohole aufgefasst werden können, enthalten wie die Kohlenhydrate im engeren Sinne neben Kohlenstoff: Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie das Wasser, z. B.:

CHO $\dot{C}H_2OH$	CHO $\dot{C}HOH$ $\dot{C}H_2OH$	CHO $[\dot{C}HOH]_2$ $\dot{C}H_2OH$	CHO $[\dot{C}HOH]_3$ $\dot{C}H_2OH$	CHO $[\dot{C}HOH]_4$ $\dot{C}H_2OH$
Glycolylaldehyd (Diose, $C_2H_4O_2$)	Glycerose (Triose, $C_3H_6O_3$)	Erythrose (Tetrose, $C_4H_8O_4$)	Arabinose (Pentose, $C_5H_{10}O_5$)	Glucosé (Hexose, $C_6H_{12}O_6$).

Die einfachsten Kohlenhydrate sind also Aldehydalkohole, wie die genannten oder Ketonalkohole wie die Fructose $CH_2OH.CO.[CHOH]_3.CH_2OH$ (S. 659).

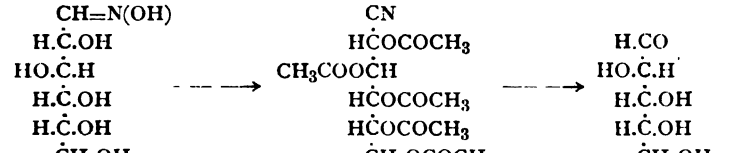
Mit den Aldohexosen haben die Aldopentosen folgende Reactionen gemein: 1. Sie bilden mit Alkoholen bei Gegenwart kleiner Mengen Salzsäure Aether (B. **28**, 1156). 1b. Sie bilden mit Mercaptanen bei Gegenwart von Salzsäure Mercaptale (B. **29**, 547). 2. Sie liefern bei der Reduction mit Natriumamalgam Alkohole: die *Pentite*. 3. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefern sie Oxycarbonsäuren: *Tetraoxymono-* und *Trioxydicarbonsäuren*. 4. Mit methylalkoholischem Ammoniak liefern sie Osamine (B. **28**, 3082). 5. Mit Hydrazin geben die Pentosen: Aldazine (B. **29**, 2308). 6. Mit Phenylhydrazin liefern sie Hydrazone und charakteristische Dihydrazone: *Osazone*. 7. Mit Hydroxylamin geben sie Oxime. 8. Durch schrittweise Behandlung mit Blausäure und Salzsäure gehen sie in Pentaoxysäuren über, deren Lactone sich zu Hexosen reduciren lassen (S. 672), wodurch demnach der Aufbau einer Hexose aus der entsprechenden Pentose verwirklicht ist. 9. Sie reduciren Fehling'sche Lösung. 10. Sie vereinigen sich mit

Aldehyden, besonders Chloral und Bromal. 11. Sie vereinigen sich mit Aceton bei Anwesenheit kleiner Mengen Salzsäure.

Dagegen werden die Aldopentosen 1. durch Hefe nicht vergohren, 2. liefern sie mit HCl oder verdünnter SO_4H_2 destillirt Furfurol oder Alkylfurfurole, eine Reaction, die sich zur quantitativen Bestimmung der Aldopentosen verwerthen lässt (B. **25**, 2912) und 3. ergeben sie mit Phloroglucin und Salzsäure erhitzt eine kirschrothe Färbung (B. **29**, 1202).

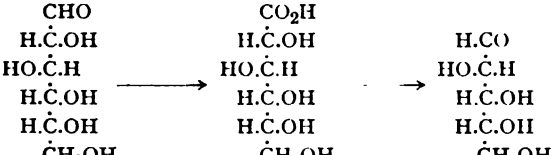
Bildungsweisen. Die Bildung der Aldopentosen aus pflanzlichen und thierischen Produkten wird bei den einzelnen Aldopentosen erörtert. Dagegen sollen hier zwei Reactionen abgehandelt werden, welche eine allgemeine Umwandlung von Aldohexosen in Aldopentosen ermöglichen.

Behandelt man d-Glucosoxim (S. 657) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so erhält man Pentacetylgluconsäurenitril, das mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt Blausäure abgibt, und in d-Arabinosediacetamid übergeht, aus welchem durch Hydrolyse mit Salzsäure d-Arabinose gewonnen wird (Wohl, B. **32**, 3666):



d-Glucosoxim — Pentacetylgluconsäurenitril — d-Arabinose.

Oxydirt man d-Gluconsäure, die man aus d-Glucose mit Chlorwasser erhalten kann, bei Gegenwart von Ferriacetat mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht sie in d-Arabinose über (B. **32**, 3672):



d-Glucose — d-Gluconsäure — d-Arabinose.

Die d-Arabinose ist die erste synthetisch gewonnene Aldopentose, da sich die d-Glucose (S. 660) synthetisch darstellen lässt.

Mittelst der oben beschriebenen beiden Abbaumethoden hat man ferner gewonnen: aus l- und d-Gulonsäure die l- und d-Xylose (S. 640); aus Galactose und aus Galactonsäure die Lyxose (S. 640); aus l-Arabinose und l-Xylose die l-Erythrose und l-Threose (S. 620);

aus l- und d-Arabonsäure und l-Xylonsäure die d- und l-**Erythrose** und l-Threose u. a. m.

Von den Aldopentosen der Formel $CH_2(OH).\overset{*}{C}H(OH).\overset{*}{C}H(OH).\overset{*}{C}H(OH).CHO$ mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen lässt die Theorie acht optisch active isomere und vier spaltbare optisch inactive, racemische oder [d + l] Modificationen voraussehen (S. 663).

1. **Arabinose** $C_4H_5(OH)_4.CHO$ ist in drei Modificationen bekannt: l-**Arabinose**, *Pectinose*, F. 160°, wird durch Kochen von Kirschgummi (S. 689), sowie von Mais- oder Hollundermark mit verdünnter Schwefelsäure neben der Xylose (B. **85**, 1457) erhalten. Sie liefert bei der Reduction l-Arabit (S. 637), bei der Oxydation l-Arabonsäure (S. 641) und l-Trioxyglutarsäure (F. 127°); mit Salzsäure erhitzt Furfurol. Sie ist rechtsdrehend und reducirt Fehling'sche Lösung. **Methyl-l-arabinosid** $C_5H_9O_5.CH_3$, F. 169—171° (B. **26**, 2407; **28**, 1156), mit CH_3OH und HCl. l-**Arabinosazon** $C_5H_8O_3(N_2HC_6H_5)_2$ (B. **24**, 1840 Anm.), F. 160°. l-**Arabinose-p-bromphenylhydrazon**, F. 150—155° (B. **27**, 2490). l-**Arabinosesemicarbazid** schmilzt bei 163° unter Zers. (C. **1897** II, 894). l-**Arabinosoxim**, F. 132—133° (B. **26**, 743), ist zu l-Erythrose (S. 619) abgebaut worden. **Arabinoson** s. B. **24**, 1840 Anm. **Arabinoseaethylmercaptal**, F. 125°. **Arabinoseaethylenmercaptal**, F. 154°. **Arabinosetrimethylenmercaptal**, F. 150° (B. **29**, 547). **Arabinochloral**, α-: F. 124°, β-: F. 183°. **Arabinobromal** $C_5H_8O_5.CH.CBr_3$, F. 210° (B. **29**, R. 544). **Arabinosediaceton**, F. 42° (B. **28**, 1164). **Tetranitrat**, F. 85° (B. **31**, 71). **Acetochlorarabinose** $C_5H_6Cl(OCOCH_3)_3$, F. 149°, und Acetobromarabinose $C_5H_6Br(OCOCH_3)_3$, F. 137°, aus Arabinose mit Acetylchlorid und -bromid, liefern mit Ag-Acetat **Tetracetylarabinose** $C_5H_6O(OCOCH_3)_4$, F. 80° (C. **1902** I, 911).

d-**Arabinose** entsteht aus l. d-Glucosoxim durch Abbau; aus der Reactionsflüssigkeit wird sie am besten als Diphenylhydrazon $C_4H_5(OH)_3CH.NN(C_6H_5)_2$ abgeschieden, welches dann mittelst Formaldehyd gespalten wird (C. **1902** I, 985); 2. aus d-Gluconsäure durch Oxydation mit H_2O_2 (S. 639); sie ist linksdrehend. d-**Arabinosazon**, F. 160°. d-**Arabinose-diacetamid** $C_5H_{10}O_4(NH.CO.CH_3)_2$, F. 187°.

[d + l] **Arabinose**, F. 164°, entsteht durch Vereinigung der beiden optisch activen Arabinosen und findet sich auch im menschlichen Harn bei sog. *Pentosurie*; dies ist von Interesse, da man als Stoffwechselproducte bisher nur optisch active Zuckerarten gefunden hat. [d + l] **Arabinosazon**, F. 166 bis 168° (B. **33**, 2243).

2. l-**Xylose**, *Holzzucker* $C_4H_5(OH)_4.CHO$, F. 143°, entsteht aus Holzgummi (B. **22**, 1046, **23**, R. 15; C. **1902** I, 301), aus Maiskolben (B. **24**, 1657), Mais- oder Hollundermark (B. **35**, 1457) durch Kochen mit verdünnten Säuren; durch Abbau der l-Gulonsäure (S. 674) mit Wasserstoffsuperoxyd (B. **33**, 2142). Auch durch Hydrolyse des Nucleoproteïds der Pankreas (s. d.) entsteht l-Xylose (B. **35**, 1467). Sie ist rechtsdrehend, liefert bei der Reduction den inactiven Xylit (S. 637), durch Oxydation l-Xylonsäure (S. 642) und inactive Trioxyglutarsäure (F. 152°), mit CNH: l-Gulonsäure (S. 674) und l-Idonsäure (S. 675). l-**Xylosazon**, F. 160°. — d-**Xylose** aus d-Gulonsäurelacton durch Abbau gewonnen, ist linksdrehend (B. **33**, 2145). — (d + l)-**Xylosazon** schmilzt bei 210—215° unt. Zers. (B. **27**, 2488; **33**, 2145). **Methylxylosid** $C_5H_9O_5.CH_3$, α-: F. 91°; β-: F. 156° (B. **28**, 1157). **Xylochloral**, F. 132° (B. **28**, R. 148).

3. **Lyxose**, F. 101°, entsteht durch Reduction von Lyxonsäurelacton (S. 642), sie gibt mit Blausäure Säuren, die durch Oxydation Schleimsäure

liefern (B. **29**, 584). Sie bildet sich aus Pentacetylgalactonsäurenitril durch Abspaltung von CNH (B. **30**, 3103); sowie aus d-Galactonsäure mit H_2O_2 (B. **33**, 1798). Durch Addition von Blausäure und Verseifung liefert sie neben Galactonsäure Talonsäure (B. **33**, 2146).

4. **Ribose** $C_4H_5(OH)_4.CHO$ entsteht aus l-Arabinose, indem man dieselbe zu l-Arabonsäure (s. u.) oxydirt, diese durch Erhitzen mit Pyridin in Ribonsäure (S. 642) umlagert und die letztere reducirt (B. **24**, 4220).

5. **Apiose**, *β-Oxymethylerythrose* $(CH_2OH)_2C(OH)CH(OH)CHO$ entsteht durch Hydrolyse des *Apiins*, eines Glysosides der Petersilie (s. Bd. II). Die Apiose unterscheidet sich in ihrem Verhalten vermöge der verzweigten Kohlenstoffkette wesentlich von den isomeren Pentosen. Durch Oxydation mit Bromwasser liefert sie eine Tetraoxyisovaleriansäure (A. **321**, 71).

6. **Rhamnose**, *Isodulcit* $CH_3[CHOH]_4CHO + H_2O$, F. 93°, wasserfrei: F. 122—126°, aus Aceton krystallisirt, ist rechtsdrehend (B. **29**, R. 117, 340), entsteht aus verschiedenen ihrer in der Natur vorkommenden Glucoside (Bd. II): *Quercitrin*, *Xanthorhamnin* (bez. der Rhamninose eines aus Galactose und Rhamnose bestehenden Disaccharids: C. 1900 I, 251), *Hesperidin* und *Naringin* durch Spaltung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Durch Destillation mit Schwefelsäure entsteht aus Rhamnose *α-Methylfurfurol* (B. **22**, R. 751), durch Reduction Rhamnit, durch Oxydation l-Trioxyglutarsäure (F. 127°) und durch CNH und Salzsäure Rhamnosecarbonsäure (S. 675; B. **22**, 1702). Sein Oxim ist zu Methyltetrose (S. 620) abgebaut worden (B. **29**, 1378). **Hydrazon**, F. 159°. **Osazon**, F. 180° (B. **20**, 2574). **Acetonrhamnosid** $C_6H_{10}O_5{\cdot}C_3H_6$, F. 90° (B. **28**, 1162). **Rhamnoseaethylmercaptal**, F. 136°. **Aethylenmercaptal**, F. 169° (B. **29**, 547), **Tetranitrat**, F. 135° (B. **31**, 71).

7. **Isorhamnose** wird durch Reduction von Isorhamnonsäurelacton erhalten.

8. **Chinovose** $CH_3[CHOH]_4CHO$, isomer mit Rhamnose, ist ein Spaltungsproduct des in den China- und Cinchonaarten vorkommenden Chinovins durch HCl-Säure. **Osazon**, F. 193—194° (B. **26**, 2417).

9. **Rhodeose** ist eine durch Spaltung des Pentosids *Convolvulin* (Bd. II) erhaltene stark rechtsdrehende Methylpentose; **Osazon**, F. 170° (C. 1901 I. 1042).

10. **Fucose** $C_6H_{12}O_5$, isomer mit Rhamnose, entsteht aus *Seetang* (Fucus-Arten) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

3. Tetraoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren entstehen aus Aldopentosen durch Oxydation mit Bromwasser oder verdünnter Salpetersäure. Sie bilden leicht Lactone, von denen einige bei der Reduction Pentosen liefern. Sie gehen bei weiterer Oxydation mit Salpetersäure theilweise in Dicarbonsäuren über. Bei der Reduction mit HJ-Säure liefern einige von ihnen Lactone von Monoxyparaffincarbonsäuren. Sämmtliche bekannte Säuren sind optisch activ.

Tetraoxy-n-valeriansäuren lässt die Theorie so viele voraussehen, als Aldopentosen der gleichen Kohlenstoffzahl, also 8 optisch active, von denen 5 bekannt sind, und vier [d + l] Modificationen.

1. l-**Arabonsäure** $CO_2H[CHOH]_3CH_2OH$, $[\alpha]_D^{20} = -73{,}9°$, entsteht aus l-Arabinose (B. **21**, 3007). Sie liefert leicht ein **Lacton** $C_5H_8O_5$, F. 95—98°, und durch Oxydation l-*Trioxyglutarsäure*. **Phenylhydrazid**, F. 215° (B. **23**, 2627; **24**, 4219). **Tetracetyl-l-arabonsäurenitril**, F. 117°, aus l-Arabinoseoxim

mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, gibt mit Silberoxyd Triacetyl-l-erythrose (B. **32**, 3666). d-**Arabonsäure**, $[\alpha]_D^{20} = +73{,}7^0$, aus d-Arabinose mit Bromwasser; *Lacton*, F. 98⁰, gibt durch Oxydation mit H_2O_2: d-Erythrose [d + l]-**Arabonsäurelacton**, F. 116⁰ (B. **32**, 556). Mit wässerigem Pyridin auf 145⁰ erhitzt, gibt die l-Arabonsäure neben Brenzschleimsäure theilweise die isomere

2. l-**Ribonsäure**, die unter denselben Bedingungen sich theilweise in Arabonsäure zurückverwandelt. **Ribonsäurelacton** $C_5H_8O_5$, F. 72—76⁰ (B. **24**, 4217). **Phenylhydrazid**, F. 162—164⁰.

3. l-**Xylonsäure** aus l-Xylose mit Brom gibt ein schwerlösliches Bromcadmiumdoppelsalz (vgl. B. **35**, 1473); mit Pyridin erhitzt geht sie in

4. d-**Lyxonsäure** über, deren Lacton bei 113⁰ schmilzt (B. **30**, 3107). Siehe auch Lyxose S. 640. **Phenylhydrazid**, F. 162⁰.

5. **Apionsäure**, *Tetraoxyisovaleriansäure* $(CH_2OH)_2C(OH)CH(OH)COOH$, aus Apiose (S. 641) mit Bromwasser, Phenylhydrazid, F. 127⁰, gibt durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor Isovaleriansäure (A. **321**, 78).

6. **Rhamnonsäure**, aus Rhamnose mit Brom, geht sofort in das Rhamnonsäurelacton $C_6H_{10}O_5$, F. 150⁰, über (B. **23**, 2992; A. **271**, 73). **Methylenrhamnonsäurelacton** $C_6H_8(CH_2)O_5$, F. 179⁰ (A. **309**, 323). Mit Pyridin auf 150⁰ erhitzt gibt sie zum Theil

7. **Isorhamnonsäure**, deren **Lacton** bei 151⁰ schmilzt und bei der Oxydation Xylotrioxyglutarsäure (s. u.) liefert (B. **29**, 1961). Siehe auch Isorhamnose S. 641.

8. **Saccharinsäure** entsteht beim Kochen oder längerem Stehen von Dextrose und Laevulose oder aus Invertzucker mit Kalkmilch (B. **15**, 2954). Sie bildet leicht ein bitter schmeckendes Lacton, das **Saccharin** $\overset{O}{\dot{C}}H_2(OH).\overset{O}{\dot{C}}H.CH(OH).\overset{CO}{\dot{C}}(OH).CH_3$, F. 160⁰, das durch HJ-Säure zu α-Methyl-γ-valerolacton oder αγ-Dimethylbutyrolacton (S. 401) reducirt wird (A. **218**, 373). **Phenylhydrazid**, F. 165⁰, **Methylensaccharin** $C_{12}H_{14}(CH_2)_3O_{10}$, F. 139⁰ (A. **299**, 323). Isomer mit Saccharin sind:

9. **Isosaccharin** $C_6H_{10}O_5$, F. 95⁰, liefert mit HJ-Säure ebenfalls αγ-Dimethylbutyrolacton, und **Metasaccharin** $C_6H_{10}O_5$, F. 141⁰, liefert mit HJ-Säure γ-n-Caprolacton (S. 401). Beide entstehen bei der Behandlung von Milchzucker mit Kalk (B. **18**, 631, 2514; **26**, 1651). Ueber die Constitution des Isosaccharins und dessen Abbau durch Oxydation mit H_2O_2 zu einer Ketotriose: $CH_2OH.CO.CH_2.CH(OH).CH_2OH$ s. B. **35**, 2361.

4. Trioxydicarbonsäuren.

Trioxy-n-glutarsäuren $CO_2H.[CHOH]_3.CO_2H$ können der Theorie nach vier stereochemische Modificationen existiren, die den vier Pentiten (S. 637) entsprechen, ausserdem eine spaltbare inactive Modification.

d-**Trioxyglutarsäure**, F. 127⁰, aus d-Arabinose mit Salpetersäure, l-**Trioxyglutarsäure**, F. 127⁰, entspricht der l-Arabinose, aus der sie durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht. Ausserdem wird sie durch Oxydation von Rhamnose und Sorbinose (B. **21**, 3276) gebildet. [d + l]-**Trioxyglutarsäure**, F. 154⁰, durch Vereinigung von d- und l-Trioxyglutarsäure in Acetonlösung (B. **32**, 558). i-**Xylotrioxyglutarsäure**, F. 152⁰, durch Oxydation von Xylose, inactiv, entspricht dem Xylit (S. 637); sie ist der rac. Trioxyglutarsäure sehr ähnlich, aber nicht identisch mit jener (B. **32**, 559). i-**Ribotrioxyglutarsäure**,

durch Oxydation von Ribose, inactiv, geht leicht in eine inactive Lactonsäure $C_5H_6O_6$, F. 170° über (B. **24**, 4222); sie entspricht dem Adonit (S. 637).

Saccharonsäure $CO_2H.CH(OH).CH(OH).C(OH)(CH_3)CO_2H$ entsteht durch Oxydation von Saccharin (S. 642) mit Salpetersäure. Sie ist in Wasser leicht löslich, bildet Krystalle, und geht im Exsiccator sowie beim Erwärmen in das linksdrehende Lacton **Saccharon** $CO_2H.CHOCH(OH).C(OH)<^{CO}_{CH_3}$ F. 145—156°, über (A. **218**, 363). Mit HJ-Säure liefert das Lacton α-Methylglutarsäure (S. 529).

Trioxyadipinsäure $C_4H_5(OH)_3(CO_2H)_2$, schmilzt bei 146° unt. Zers., entsteht aus Metasaccharin durch Oxydation, liefert durch Reduction Adipinsäure (S. 532) (B. **18**, 1555).

5. Dioxyketondicarbonsäuren: Alkylenoxydartige Anhydride von Dioxyketondicarbonsäuren sind die aus Acetondicarbonsäureester durch Condensation mit Aldehyden entstehenden Pyrondicarbonsäureester. **Dimethyltetrahydropyrondicarbonsäureester** $\begin{matrix}CO_2C_2H_5>CH.CH<CH_3\\ CO\qquad\quad O\\ CO_2C_2H_5>CH.CH<CH_3\end{matrix}$, F. 102°, aus Acetondicarbonsäureester, Acetaldehyd und Salzsäure (B. **29**, 994).

6. Triketondicarbonsäuren. **Acetondioxalester,** *Xanthochelidonsäurediaethylester* $CO[CH_2CO.CO_2C_2H_5]_2$, F. 103—104°, entsteht aus Aceton, Oxalester und Natriumaethylat und geht durch Salzsäure in den **Chelidonsäureester** $CO<^{CH=C-CO_2C_2H_5}_{CH=C-CO_2C_2H_5}O$, F. 63°, über. Verwandt mit dieser Säure sind einige andere Säuren, die sich ebenfalls von dem sog. *Pyron* $CO<^{CH=CH}_{CH=CH}>O$ ableiten (vgl. Bd. II).

7. Dioxytricarbonsäuren.

Desoxalsäure $CO_2H.CHOH.C(OH)(CO_2H)_2$, zerfliessliche krystallinische Masse. Sie wird aus ihrem **Triaethylester** $CO_2C_2H_5.CHOH.C(OH).(CO_2C_2H_5)_2$, F. 78°, Kp.$_2$ 156°, dargestellt, welcher durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxalester entsteht; über den Mechanismus dieser Reaction s. A. **297**, 96 Anm.

Beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung oder beim Erhitzen des Esters mit Wasser oder verdünnten Säuren auf 100° zerfällt die Desoxalsäure in CO_2 und Traubensäure (S. 623):

$$\begin{matrix}HO.C<^{CO_2H}_{CO_2H}\\ |\\ HO.CH\_CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}HO.CH\_CO_2H\\ |\\ HO.CH\_CO_2H\end{matrix} + CO_2.$$

Die zwei Hydroxyle des Desoxalsäureesters können durch Säureradicale vertreten werden. Beim Erhitzen mit HJ-Säure wird die Desoxalsäure unter Abspaltung von CO_2 zu Bernsteinsäure reducirt. Mit Phenylhydrazin liefert der Desoxalsäureester Phenylhydrazinglyoxylsäureester, mit Hydroxylamin Isonitrosomalonsäureester und Glycolsäure (B. **29**, R. 908).

Oxycitronensäure $C_6H_8O_8 = C_3H_3(OH)_2(CO_2H)_3$, *αβ-Dioxytricarballylsäure* findet sich neben Aconitsäure, Tricarballylsäure und Citronensäure im Rübensafte und entsteht aus Chlorcitronensäure (aus Aconitsäure mit ClOH) durch Kochen mit Alkalien oder Wasser (B. **16**, 1078).

$a\gamma$-Dioxypropan-$aa\gamma$-tricarbonsäure $(CO_2H)_2C(OH)CH_2CH(OH)COOH$ entsteht durch Oxydation von Isosaccharin mit Salpetersäure als ein dicker Syrup. Bei 100° spaltet sie CO_2 ab, unter Bildung von Dioxyglutarsäure $C_3H_4(OH)_2(CO_2H)_2$, die verschieden ist von der aus Glutaconsäure entstehenden Dioxyglutarsäure (B. **18**, 2514). Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor wird sie in Glutarsäure $C_3H_6(CO_2H)_2$ verwandelt.

8. Pentacarbonsäuren.

Paraffinpentacarbonsäuren. **Propanpentacarbonsäure** $(CO_2H)_2CH.C(CO_2H)_2.CH_2CO_2H$ schmilzt bei 149—150°, entsteht aus ihrem Pentaaethylester, dem Einwirkungsproduct von Natriummalonsäureester auf Chloraethantricarbonsäureester (S. 615).

Butanpentacarbonsäureester $CO_2C_2H_5.CH_2.CH(CO_2C_2H_5).C(CO_2C_2H_5)_2.CH_2CO_2C_2H_5$, Kp.$_{16}$ 216—218° entsteht aus Chlorbernsteinsäureester und Natriumaethenyltricarbonsäureester.

Olefinpentacarbonsäuren: **Dicarboxyaconitsäurepentamethylester** $(CO_2CH_3)_2C{:}C(CO_2CH_3).CH(CO_2CH_3)_2$, F. 62°, entsteht durch Condensation von Dichloroxalsäuremethylester mit 2 Mol. Natriummalonsäuremethylester an Stelle des zu erwartenden Dicarboxymethylocitronensäureesters, welcher Methylalkohol abspaltet:

$$CO_2CH_3.C(OCH_3)Cl_2 + 2NaCH(CO_2CH_3)_2 = CO_2CH_3.C\lessdot^{C(CO_2CH_3)_2}_{CH(CO_2CH_3)_2} + 2ClNa + CH_3OH;$$

durch Verseifung und CO_2-Abspaltung liefert der Ester: Aconitsäure (Privatmittheilung von R. Anschütz).

Butylenpentacarbonsäureester $CO_2C_2H_5.CH_2.C(CO_2C_2H_5)_2.C(CO_2C_2H_5){:}CHCO_2C_2H_5$, Kp.$_{10}$ 230°, aus Natriumaethenyltricarbonsäureester und Chlorfumarsäureester (B. **31**, 47). — Einen isomeren **Butylenpentacarbonsäureester** $CO_2RCH_2C\lessdot^{(CO_2R)_2}_{CH{:}C(CO_2R)_2}$, Kp.$_{12}$ 224°, erhält man aus Na-Dicarboxyglutaconsäureester (S. 636) und Chloressigester (J. pr. Ch. [2] **66**, 1, 104).

VIII. Sechs- und mehrwerthige Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

1A. Sechswerthige Alkohole, Hexaoxyparaffine, Hexite.

Die sechswerthigen Alkohole stehen in der nächsten Beziehung zu der ersten Klasse der Zuckerarten (S. 647) im engeren Sinne, den sog. Glucosen, denen sie sich auch in ihren Eigenschaften nähern; so zeigen sie wie die Glucosen einen süssen Geschmack, reduciren jedoch Fehling'sche Lösung nicht und werden nicht durch Hefe vergohren. d-Mannit, d-Sorbit und Dulcit finden sich in der Natur vor; diese drei, sowie einige andere Hexite sind durch Reduction entsprechender Glucosen: Aldo- und Ketohexosen mit Natriumamalgam erhalten worden (vgl. Pentite). Durch gemässigte Oxydation werden sie in Glucosen übergeführt. Kennzeichnend für die Hexite sind ihre acetal-

artigen Verbindungen mit Aldehyden, besonders Formaldehyd und Benzaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie mit Aceton und Salzsäure (A. **299**, 316; B. **27**, 1531; **28**, 2531).

Die Theorie lässt 28 Klassen sechswerthiger Paraffinalkohole voraussehen, von denen sich 79 Klassen von Oxydationsproducten ableiten lassen, wenn man die Oxyverbindungen in der bei den Glycoloxydationsproducten befolgten Art zusammenfasst. Zählt man alle Unterklassen der Oxyverbindungen mit, so erhält man 434 Klassen von Hexitoxydationsproducten, von denen 28 Klassen frei von alkoholischen Hydroxylen sind.

Die einfachsten Hexite, die sich vom normalen Hexan ableiten, enthalten vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Nach der Theorie von van't Hoff und Le Bel sind von einem solchen Körper 10 einfache raumisomere Formen denkbar (S. 665).

1. **Mannit**, $CH_2OH[CH.OH[_4CH_2OH$ existirt in drei Modificationen: *Rechts-* oder *d-Mannit*, *Links-* oder *l-Mannit* und der Vereinigung beider, dem inactiven *[d+l]-Mannit*. Letzterer ist identisch mit dem aus synthetischer *α-Acrose* oder *[d+l]-Fructose* dargestellten *α-Acrit* und bildete den Ausgangspunkt zur Synthese zahlreicher Verbindungen der Mannitreihe (B. **23**, 373), ferner des *Traubenzuckers* (S. 655) und *Fruchtzuckers* (S. 659), wie bei diesen Verbindungen eingehend erörtert werden wird.

Gewöhnlicher oder **d-Mannit** (S. 665), F. 166°, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in der Mannaesche: *Fraxinus ornus*, deren eingetrockneter Saft die Manna darstellt. Aus letzterer wird er durch Auskochen mit Alkohol und Krystallisation gewonnen. Er bildet sich bei der schleimigen Gährung von Rohrzucker und wird künstlich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf d-Mannose (S. 654) und Fruchtzucker oder d-Fructose (S. 659) erhalten (B. **17**, 227).

Der Mannit krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln, aus Wasser in grossen rhombischen Prismen. Schmeckt sehr süss. Seine Lösung ist bei Gegenwart von Borax rechtsdrehend. Durch gemässigte Oxydation von Mannit mit Salpetersäure entstehen Fruchtzucker (früher als Mannitose bezeichnet, B. **20**, 831), und d-Mannose (B. **21**, 1805). Durch stärkere Oxydation werden d-Mannozuckersäure (B. **24**, R. 763; S. 678), Erythronsäure (S. 620) und Oxalsäure gebildet. Durch HJ-Säure wird d-Mannit zu sec. Hexyljodid reducirt.

Mannitan $C_6H_{12}O_5$ entsteht aus d-Mannit bei 200°. **Mannid** $C_6H_{10}O_4$, F. 87°, $Kp._{30}$ 176°, das zweite innere Anhydrid des d-Mannits, entsteht aus dem letzteren durch Destillation unter vermindertem Druck.

Ester: **Dichlorhydrin** $C_6H_8Cl_2(OH)_4$, F. 174°, und **Dibromhydrin**, F. 178°, entstehen aus d-Mannit beim Behandeln mit conc. HCl- oder HBr-Säure.

Nitromannit $C_6H_8(ONO_2)_6$, F. 108°, der Hexasalpetersäureester des Mannits, wird durch Auflösen von Mannit in einem Gemenge von conc. Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Er krystallisirt aus Alkohol und Aether in glänzenden Nadeln, schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen und verpufft; durch Schlag explodirt er sehr heftig. Durch Alkalien, wie auch Schwefelammonium, wird aus ihm wieder Mannit zurückgebildet. Durch Einwirkung von NH_3 auf aetherische Lösung von Hexanitromannit entsteht **Pentanitromannit**, F. 78° (C. 1901 II, 983).

Hexacetyl-d-mannit $C_6H_8(OCOCH_3)_6$, F. 119° (B. **12**, 2059), gibt beim Stehen mit flüssigem HCl: **Tetraacetylmannitdichlorhydrin** $C_6H_8(C_2H_3O_2)_4Cl_2$, F. 214°, (B. **35**, 842). **Hexabenzoylmannit**, F. 149°. **Mannittriformal** $C_6H_8O_6(CH_2)_3$, F. 227° (A. **289**, 20). **Tribenzalmannit** $C_6H_8O_6(CH.C_6H_5)_3$, F. 213—217° (B. **28**, 1979). **Triacetonmannit** $C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$, F. 69°, aus Mannit, Aceton und wenig Salzsäure, schmeckt sehr bitter (B. **28**, 1168).

Links- oder l-Mannit (S. 665) entsteht aus l-Mannose (aus l-Arabinosecarbonsäure, S. 672) durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach alkalischer Lösung (B. **23**, 375). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, schmilzt aber etwas niedriger (163—164°) und ist bei Gegenwart von Borax linksdrehend.

Inact. Mannit, [d + l] **Mannit**, F. 168°, entsteht in gleicher Weise aus inact. Mannose (aus [d + l]-Mannonsäure) und ist identisch mit dem synthetisch dargestellten α-Acrit aus α-Acrose (S. 659; B. **23**, 383). Er ist dem gew. Mannit ganz ähnlich, ist aber in wässeriger Lösung auch bei Gegenwart von Borax inactiv. Durch Salpetersäure wird er zu inactiver Mannose und inactiver Mannonsäure oxydirt, welch letztere in d- und l-Mannonsäure gespalten werden kann (B. **23**, 392). d- und l-Mannonsäurelacton lassen sich zu d- und l-Mannose und diese zu d- und l-Mannit reduciren. Sämmtliche genannte Verbindungen sind auf diesem Wege synthetisch dargestellt worden.

2. d- und l-**Idit,** farblose Syrupe, entstehen durch Reduction von d- und l-Idose; ihre Tribenzalverbindungen schmelzen bei 219—223° (B. **28**, 1979).

3. **d-Sorbit** (S. 666) $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + H_2O$, F. 75°, schmilzt wasserfrei bei 104—109°, findet sich im Saft der Vogelbeeren von *Sorbus aucuparia* und entsteht durch Reduction der d-Glucose, sowie neben d-Mannit durch Reduction der d-Fructose (S. 659) (B. **23**, 2623). Mit HJ-Säure wird er zu sec. Hexyljodid reducirt. **Sorbittriformal** $C_6H_8O_6(CH_2)_3$, F. 206° (A. **289**, 23). **Triacetonsorbit** $C_6H_8O_6(C_3H_6)_3$, F. 45°, Kp.$_{25}$ 172°.

l-**Sorbit** (S. 666), F. 75°, wird durch Reduction von l-Gulose (S. 658) erhalten (B. **24**, 2144).

4. **Dulcit, Melampyrin** $CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$ (S. 666), F. 188°, findet sich in verschiedenen Pflanzen und wird aus der Dulcitmanna (aus Madagascar stammend) gewonnen. Künstlich wird er durch Einwirkung von Natriumamalgam auf *Milchzucker* (S. 685) und *d-Galactose* (S. 658) erhalten. Er krystallisirt in grossen monoklinen Prismen von süsslichem Geschmack, löst sich schwerer in Wasser als Mannit und ist auch in kochendem Wasser fast unlöslich. Seine Lösung bleibt auch bei Zusatz von Borax optisch inactiv (B. **25**, 2564). Beim Erhitzen mit HJ-Säure entsteht dasselbe Hexyljodid wie aus Mannit. Mit Salpetersäure oxydirt bildet Dulcit Schleimsäure. Intermediär entsteht ein Aldehydkörper, der mit 2 Mol. Phenylhydrazin ein Osazon $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ bildet (B. **20**, 1091). **Hexaacetyldulcit**, F. 171°. **Dimethylendulcit** $C_6H_{10}O_6(CH_2)_2$, F. 244° (A. **299**, 318). **Dibenzaldulcit** $C_6H_{10}O_6(CHC_6H_5)_2$, F. 215—220° (B. **27**, 1534). **Diacetondulcit** $C_6H_{10}O_6(C_3H_6)_2$, F. 98°, Kp.$_{18}$ 194° (B. **28**, 2533).

5. d-**Talit** (S. 666), Syrup, entsteht durch Reduction von d-Talose. **Tribenzal-d-talit**, F. 200—206° (B. **27**, 1527).

[d+l] **Talit**, F. 66°, entsteht durch Reduction des mit Bleisuperoxyd und Salzsäure aus Dulcit erhaltenen Oxydationsproductes (B. **27**, 1530).

6. **Rhamnohexit** $CH_3.[CH.OH]_5.CH_2OH$, F. 173°, aus Rhamnohexose (S. 658) mit Natriumamalgam (B. **23**, 3106).

Glucamin $CH_2OH(CHOH)_4CH_2NH_2$, F. 128°, entsteht aus Glucoseoxim (S. 657) durch Reduction mit Natriumamalgam; starke; Base linksdrehend (C. 1901 I, 1197).

1B. Siebenwerthige Alkohole: **Perseït** oder **Mannoheptit** $C_7H_9(OH)_7$ ist in drei Modificationen bekannt: d-Mannoheptit, l-Mannoheptit und [d+l]-Mannoheptit, von denen der d-Mannoheptit oder Perseït in *Laurus persea* vorkommt und wie die beiden anderen Modificationen durch Reduction der entsprechenden Mannoheptose erhalten wird (B. **23**, 936, 2231). Der [d+l]-Mannoheptit entsteht auch beim Vermischen gleichgrosser Mengen von d- und l-Mannoheptit (A. **272**, 189). Durch Reduction mit HJ-Säure geht er in Hexahydrotoluol über (B. **25**, R. 503).

d- und l-Mannoheptit schmelzen bei 187° und sind optisch activ, [d+l] Mannoheptit schmilzt bei 203°.

α-Glucoheptit $CH_2OH(CHOH)_5CH_2OH$, F. 128° aus α-Glucoheptose (S. 660; A. **270**, 81). **Triaceton-α-glucoheptit** $C_7H_{10}O_7(C_3H_6)_3$, Kp.$_{24}$ 200° (B. **28**, 2534).

α-Galaheptit $C_7H_{16}O_7$, F. 183°, aus α-Galaheptose (S. 660).

Anhydro-enneaheptit $C_9H_{18}O_6$, F. 156°, entsteht aus Aceton und Formaldehyd mit Kalk und Wasser: er ist ein Anhydrid des siebenwerthigen Alkohols $[CH_2OH]_3:C.CH(OH).C:[CH_2OH]_3$ (B. **27**, 1089; A. **289**, 46).

Volemit $C_7H_9(OH)_7$, F. 149—151°, findet sich in dem Hutpilz *Lactarius volemus* (B. **28**, 1973).

1C. Achtwerthige Alkohole: α-**Glucooctit** $CH_2OH[CHOH]_6.CH_2OH$, F. 141°, aus α-Glucooctose (S. 660, A. **270**, 98). d-**Mannooctit** $CH_2OH[CHOH]_6CH_2OH$, F. 258°, aus Mannooctose, ist in Wasser schwer löslich.

1D. Neunwerthige Alkohole: **Glucononit** $C_9H_{20}O_9$, F. 194°, aus Glucononose (A. **270**, 107).

2. und 3. Penta-, Hexa-, Hepta- und Octooxy-Aldehyde und -Ketone.

Zu den Pentaoxyaldehyden und Pentaoxyketonen, den ersten Oxydationsproducten der sechswerthigen Alkohole, gehören die seit langer Zeit schon bekannten Vertreter der ersten Klasse der sog. Kohlenhydrate (S. 681), die unter Wasseraufnahme aus den verwickelter zusammengesetzten Kohlenhydraten, den sog. Saccharobiosen (S. 682), wie Rohrzucker, Maltose und Milchzucker und aus den Polysacchariden (S. 687): Stärke, Dextrin, Cellulose und anderen sich bilden. Der wichtigste Zucker der ersten Klasse ist der Traubenzucker, der neben Fruchtzucker durch Hydrolyse des Rohrzuckers und als letztes Product der Hydrolyse der Stärke und des Dextrins auftritt. In diesem Zusammenhange sind uns

Traubenzucker und Fruchtzucker früher schon bei dem Aethylalkohol und dessen Entstehung durch geistige Gährung begegnet (S. 136).

Aus der leichten Oxydirbarkeit einiger Glucosen zu Monocarbonsäuren und der Reduction zu sechswerthigen Alkoholen hatte man auf den Aldehydcharacter der Verbindungen geschlossen. Die Vermuthung, dass auch Ketonalkohole sich unter den Glucosen fänden, wurde zuerst 1880 von Zincke ausgesprochen (B. **13**, 641, Anm.) 1885 bewies Kiliani durch die Untersuchung der CNH Additionsproducte, dass der Traubenzucker als Aldehydalkohol, der Fruchtzucker als Ketonalkohol anzusehen sei. Man unterscheidet daher Aldosen und Ketosen. Derselbe Forscher zeigte später, dass die Arabinose eine Aldopentose ist und legte damit den Grund zu einer Erweiterung des Begriffes der Kohlenhydrate. Noch fehlte die Methode zur Synthese. Zwar hatte man aus dem Formaldehyd zuckerähnliche Substanzen erhalten (S. 660), aber erst E. Fischer lehrte daraus einen bestimmten Zucker, die *a*-Acrose abscheiden, die, wie später besprochen werden wird, in seiner Hand zum Ausgangspunkt für die Synthese des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers wurde. E. Fischer ermittelte in der Reduction der Lactone der Polyoxycarbonsäuren zu Oxyaldehyden oder Aldosen die Methode, um auch aus synthetisch durch Addition von Blausäure an Aldosen und darauf folgende Verseifung gewonnenen Polyoxycarbonsäuren: kohlenstoffreichere Oxyaldehyde, also Kohlenhydrate, zu bereiten. Man gelangt so schrittweise zu Kohlenhydraten, welche sieben, acht und neun Kohlenstoffatome im Molecül enthalten (S. 660).

Für die Abscheidung und Erkennung der meist schlecht krystallisirenden Glucosen leisteten das Phenylhydrazin und dessen Abkömmlinge, wie ebenfalls E. Fischer entdeckte, die besten Dienste. Wohl lehrte die Oxime der Aldosen zum Abbau derselben verwerthen (S. 638).

Der Monosecharacter einer Verbindung ist wesentlich durch ihre Constitution als Aldehydalkohol $\_CH(OH).CHO$ oder als Ketonalkohol $\_CO.CH_2OH$ bedingt, wobei die Aldehyd- und Ketongruppe mit der oder den Alkoholgruppen unmittelbar verbunden ist. Es gibt daher Glucosen nicht nur mit sechs, sondern auch mit einer kleineren oder grösseren Anzahl von Sauerstoffatomen. Man bezeichnet dieselben nach der Zahl der Sauerstoffatome. Die einfachste Aldose, der Glycolylaldehyd $CH_2OH.CHO$ ist eine Aldodiose Der Glycerinaldehyd $CH_2OH.CHOH.CHO$ und das Dioxyaceton $CH_2OH.CO.CH_2OH$ sind als Aldotriose und eine Ketotriose zu bezeichnen (S. 561, 562). Der Aldehyd und das Keton des Erythrits: eine Aldo- und Ketotetrose, wie dies schon bei den Pentosen (S. 638) kurz entwickelt wurde. An die Pentosen schliessen sich die Hexosen, zu denen die wahren einfachsten Zuckerarten: *Traubenzucker*, *Fruchtzucker* und die *Galactose* gehören. Auf die Hexosen folgen Heptosen, Octosen, Nonosen u. s. w.

Neben die schon lange bekannten Hexosen: Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose sind durch E. Fischer's Unter-

suchungen so viele andere getreten, dass die Hexosen getrennt von den höheren Kohlenhydraten im unmittelbaren Anschluss an die ihnen entsprechenden sechssäurigen Alkohole abgehandelt werden sollen. Auf sie folgen die Heptosen, Octosen und Nonosen, sowie die Oxydationsproducte dieser Aldehyd- und Ketonalkohole: *Polyoxymono-*, *Polyoxyaldehydo-* und *Polyoxypolycarbonsäuren*. Dann erst stellen wir die Anhydride der Hexosen: die höheren Kohlenhydrate, die Saccharobiosen und die Polysaccharide zusammen (S. 681).

2A. Pentaoxyaldehyde und 3A. Pentaoxyketone: Hexosen, Glucosen, Monosen.

Vorkommen. Einige Hexosen finden sich in freiem Zustand weit verbreitet im Pflanzenreich, namentlich in reifen Früchten. Ester der Glucosen (von γλυκύς süss) mit organischen Säuren kommen ebenfalls sehr häufig in Pflanzen vor; sie werden Glucoside genannt: z. B. Salicin, Amygdalin, Coniferin, die Gerbstoffe: Traubenzuckerester der Gerbsäuren u. a. m. (s. Bd. II). Durch Fermente, Säuren oder Alkalien werden die Glucoside in ihre Componenten gespalten.

Bildungsweisen. 1. Hexosen entstehen durch hydrolytische Spaltung von Di- und Polysacchariden, sowie Glucosiden durch Fermente (S. 135, 704) (B. **28**, 1429) und beim Kochen mit verdünnten Säuren. 2. Künstlich sind d-Mannose (S. 654) und Fruchtzucker oder d-Fructose durch gelinde Oxydation von gewöhnlichem oder d-Mannit erhalten worden. 3. Von hervorragender Bedeutung ist die Bildung der Glucosen durch Reduction der Polyoxymonocarbonsäurelactone mit Natriumamalgam (E. Fischer, B. **23**, 930). 4. Durch unmittelbare Synthese sind verschiedene optisch inactive Hexosen vor allem die α-Acrose oder [d+l] Fructose (S. 659) durch Condensation von Formaldehyd CH_2O und Glycerinaldehyd erhalten worden. Die von E. Fischer auf diesem Weg hergestellte [d+l]-Fructose bildete den Ausgangskörper zum völligen Aufbau des in der Natur vorkommenden Mannits, des Traubenzuckers und des Fruchtzuckers.

Eigenschaften. Die Hexosen sind meist krystallinische, in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer lösliche Substanzen von süssem Geschmack. Die in der Natur vorkommenden Vertreter der Hexosen drehen in Lösung die Ebene des polarisirten Lichtes nach links oder rechts. Künstlich hat man von den wichtigeren, im Pflanzenreich vorkommenden Hexosen die Spiegelbildisomeren

darstellen können und durch Vereinigung zusammengehöriger Rechts- und Links-Hexosen optisch inactive [d+l]-Hexosen gewonnen, von denen eine, die [d+l]-Fructose oder α-Acrose, wie oben erwähnt, unmittelbar synthetisch dargestellt worden ist.

Umwandlungen. Die Hexosen zeigen die allgemeinen Reactionen der Alkohole, Aldehyde und Ketone.

Der *alkoholische* Character der Hexosen äussert sich in folgenden Reactionen: 1. Der alkoholische Wasserstoff der Glucosen kann durch Metalle ersetzt werden, namentlich durch Behandlung mit Kalk, Baryt, Bleioxyd unter Bildung von Saccharaten, die den Alkoholaten (S. 140) entsprechen und durch Kohlensäure wieder zerlegt werden.

2. Behandelt man die alkoholischen Lösungen der Hexosen mit wenig gasförmiger Salzsäure, so entstehen Aether der Hexosen: Glucoside der Alkohole (B. **26**, 2400; **29**, 2927).

3. Mit Aldehyden, besonders mit Chloral und mit Ketonen verbinden sich die Hexosen unter Wasseraustritt bei Anwesenheit anorganischer Säuren (B. **28**, 2496).

4. Der Wasserstoff der Hydroxyle kann leicht durch Säureradicale vertreten werden. Bei der Einwirkung von Salpeterschwefelsäure (S. 349) entstehen Salpetersäureester (B. **81**, 73), gew. als Nitrokörper bezeichnet (S. 558). Die Acetylester werden am besten durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (oder etwas $ZnCl_2$) gewonnen, wobei bis 5 Acetylgruppen eingeführt werden können (B. **22**, 2207). Leichter entstehen die Benzoylester beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (S. 350), wobei ebenfalls Pentabenzoylverbindungen entstehen (B. **22**, R. 668; **24**, R. 791).

Da die Elementaranalyse keine sichere Entscheidung über die Zahl der eingetretenen Acidylgruppen gibt, so bestimmt man dieselben durch Verseifen mit titrirten Alkalilösungen oder besser mit Magnesia (B. **12**, 1531). Oder man zerlegt die Essigester durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und titrirt die überdestillirte Essigsäure (A. **220**, 217; B. **23**, 1442). Der Nachweis von Hydroxylen in den Glucosen kann auch mittelst Phenylisocyanat geschehen, mit dem sie sich zu Carbanilsäureestern verbinden (B. **18**, 2606).

5. Durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure SO_3ClH auf die Glucosen entstehen, ähnlich wie aus den Alkoholen, Aetherschwefelsäuren (B. **17**, 2457).

Der *Aldehyd-* und *Ketoncharacter* der Hexosen tritt in folgenden Reactionen hervor:

1. Durch *Reduction* (Einwirkung von Natriumamalgam) werden sie in die entsprechenden sechswerthigen Alkohole übergeführt; aus d-Mannose und d-Fructose entsteht d-Mannit, aus Galactose Dulcit, aus d-Glucose (Traubenzucker) d-Sorbit.

2. Die *Oxydation* der Hexosen erfolgt nicht an der Luft, sondern erst durch Oxydationsmittel. Sie wirken demnach schwach *reducirend*, fällen die edlen Metalle aus ihren Salzlösungen, ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte. Besonders characteristisch ist ihr Vermögen, aus alkalischen Lösungen von Kupferoxydsalzen beim Erwärmen Kupferoxydul zu fällen, wobei 1 Mol. der Hexosen ungefähr 5 Atome Kupfer als Cu_2O ausscheidet. Es beruht hierauf das gew. maassanalytische Verfahren zur Bestimmung der Glucosen mittelst der Fehling'schen Lösung. Von den Di- und Polysacchariden reduciren nur Maltose und Milchzucker beim Erhitzen; die anderen müssen zunächst in Glucosen umgewandelt werden (S. 683).

Zur Darstellung der *Fehling'schen Lösung* löst man genau 34,64 gr krystallisirtes Kupfersulfat in Wasser, fügt 200 gr Seignettesalz (S. 626) und 600 ccm Natronlauge (D. 1,12) hinzu und verdünnt die Lösung auf 1 Liter. 10 ccm dieser Lösung bedürfen zur vollständigen Reduction 0,05 g der Hexose. Da das Ende der Reaction nur schwierig zu erkennen ist, so empfiehlt es sich zuweilen das abgeschiedene Kupferoxydul zu wägen (B. **18**, 826; **27**, R. 607, 760; **29**, R. 802). Ueber die Bestimmung der Hexosen mittelst Kupfercarbonatlösung s. B. **23**, 1035.

Durch gemässigte Oxydation mittelst Chlor und Bromwasser oder Silberoxyd werden die Aldohexosen zunächst in die entsprechenden Monocarbonsäuren verwandelt (S. 672). Durch stärkere Oxydation geben die Hexosen (wie auch fast alle Kohlenhydrate) Zuckersäure oder Schleimsäure; nur aus Milchzucker entstehen beide Säuren zugleich (S. 685).

Die Aldohexosen bringen in einer Fuchsinschwefligsäurelösung Röthung hervor, die Ketohexosen, wie Fructose und Sorbinose, röthen eine solche Lösung nicht (B. **27**, R. 674). Die sog. Pentaacetyl- und Pentabenzoylderivate der Dextrose und Galactose zeigen nicht mehr den Aldehydcharacter (B. **21**, 2842; **22**, R. 669). Man hat daher angenommen, dass die Hexosen eine alkylenoxyd- oder lactonähnliche Constitution besitzen (vgl. S. 657 u. B. **21**, 2841; **22**, 2211; **23**, 2114; **26**, 2403; **28**, 3080).

3. Mit Mercaptanen verbinden sich die Aldosen zu Mercaptalen bei Gegenwart von Salzsäure (B. **27**, 673).

4. Durch Einwirkung von alkoholischem Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime. Für den Abbau der Aldosen ist die Spaltung der durch Essigsäureanhydrid aus den Aldoximen dargestellten acetylirten Oxysäurenitrile in Blausäure und Pentosen von Bedeutung (S. 605) B. **24**, 993; **26**, 730).

5a) Mit methylalkoholischem Ammoniak liefern die Hexosen Osamine.

5b) Mit Anilin und seinen Homologen bilden die Hexosen Anilide, z. B. Dextroseanilid $CH_2OH[CHOH]_4CH{:}N.C_6H_5$, die sich mit CNH zu Cyaniden, wie Anilidodextrosecyanid $CH_2OH[CHOH]_4.CH{<}^{CN}_{NHC_6H_5}$ verbinden (B. **27**, 1287).

6. Durch Einwirkung von Hydrazin geben die Aldohexosen **Aldazine**, die Ketohexosen Ketazine (S. 251) (B. **29**, 2308).

7. Besonders characteristisch sind die Verbindungen der Hexosen mit Phenylhydrazin (S. 218, 236, 381). Mit einem Molecül desselben (als Acetat) entstehen zunächst die **Hydrazone** $C_6H_{12}O_5(N.NH.C_6H_5)$, welche in Wasser leicht löslich sind (mit Ausnahme der Hydrazone der Mannose und der höheren Glucosen, B. **23**, 2118). Aus heissem Alkohol krystallisiren sie meist in farblosen Nadeln. Durch conc. Salzsäure werden diese Hydrazone schon in der Kälte in ihre Componenten gespalten. Sehr zweckmässig spalten kann man die Phenylhydrazone mittelst Benzaldehyd (A. **288**, 140).

Mit uns. Diphenylhydrazin entstehen häufig schwer lösliche Diphenylhydrazone (B. **23**, 2619 u. a. O.). Am besten eignet sich zur Reindarstellung der Zucker Benzylphenylhydrazin. Die Benzylphenylhydrazone spaltet man durch Formaldehyd, wobei neben dem Zucker das Formaldehydbenzylphenylhydrazon, F. 41°, entsteht (B. **32**, 3234). Auch as-Methylphenylhydrazin und Bromphenylhydrazin haben sich zuweilen als geeignet für die Abscheidung von Zuckern erwiesen.

Bei überschüssigem Phenylhydrazin verbinden sich die Hexosen wie alle Glucosen mit 2 Mol. desselben beim Erwärmen zu den sog. **Osazonen** (E. Fischer):

$$C_6H_{12}O_6 + 2H_2N.NH.C_6H_5 = C_6H_{10}O_4(N.NH.C_6H_5)_2 + 2H_2O + H_2$$
Glucosazon.

Zur Ausführung der Reaction fügt man zu 1 Th. Glucose 2 Th. Phenylhydrazin, 2 Th. 50pctiger Essigsäure und gegen 20 Th. Wasser, und erwärmt bis zu einer Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich das Osazon meist krystallinisch abscheidet (B. **17**, 579; **20**, 821; **23**, 2117). Die Reaction erfolgt in der Weise, dass in dem zunächst gebildeten Hydrazon eine der Aldehyd- oder Ketongruppe benachbarte Alkoholgruppe zu CO oxydirt wird, indem 2 H Atome mit überschüssigem Phenylhydrazin Anilin + NH_3 bilden. Auf die so entstandene Aldehydo- oder Ketogruppe wirkt von neuem Phenylhydrazin ein. Aus d-Mannose, d-Glucose und d-Fructose entsteht so ein und dasselbe **Glucosazon** $CH_2(OH).(CH.OH)_3.C(N_2H.C_6H_5).CH(N_2H.C_6H_5)$ (B. **23**, 2118). woraus folgt, dass die vier nicht mit Phenylhydrazin in Reaction getretenen Kohlenstoffatome die Atome und Atomgruppen, mit denen sie verbunden sind, in derselben Anordnung enthalten.

Für die Trennung von Aldosen und Ketosen ist von Wichtigkeit, dass mit as-Alkylphenylhydrazinen, bes. α-Methylphenylhydrazin, nur die Ketosen, die gelben Methylphenylosazone liefern, während die Aldosen die einfachen farblosen Hydrazone geben (B. **35**, 959, 2626).

Die Osazone sind gelb gefärbte Verbindungen, die in Wasser fast unlöslich, in Alkohol schwer löslich sind und leicht krystallisiren. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht aus Glucosazon Isoglucosamin (S. 659), das durch salpetrige Säure Fructose gibt (B. **23**, 2120). Leichter erfolgt die Zerlegung der Osazone durch Erwärmen mit conc. Salzsäure, wobei dieselben in Phenylhydrazin und die sog. **Osone** gespalten werden (B. **22**, 88; **23**, 2120 vgl. auch B. **35**, 3141):

$C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2 + 2H_2O = CH_2(OH).(CH.OH)_3.CO.COH + 2N_2H_3.C_6H_5$
Glucosazon Glucoson.

Diese Osone sind in Wasser leicht löslich, und noch nicht in reinem Zustande erhalten worden. Sie entstehen auch aus den Aldosen und Ketosen direkt durch Oxydation mit H_2O_2 bei Gegenwart von Ferrosalzen (C. 1902 I, 859); mit 2 Mol. Phenylhydrazin verbinden sie sich als Ketonaldehyde wieder zu den Osazonen. Durch Reduction (Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure) werden sie in Ketosen übergeführt. Aus Glucosazon (aus Traubenzucker) entsteht so Fruchtzucker (B. **28**, 2121).

Mit Orthodiaminen verbinden sich Osone (gleich allen Orthodicarbonylverbindungen) zu Chinoxalinen (B. **28**, 2121). Auch die Glucosen geben mit Orthophenylendiaminen Verbindungen (B. **20**, 281).

6. Benzoylhydrazin oder Benzhydrazid $NH_2.NHCO.C_6H_5$ bildet mit Aldohexosen: Benzosazone, die vier Benzhydrazidreste enthalten (B. **29**, 2310):

$C_6H_{12}O_6 + 4NH_2.NH.COC_6H_5 = C_6H_6O_2(N.NHCOC_6H_5)_4 + 4H_2O + 3H_2.$

7. Als Aldehyde oder Ketone verbinden sich die Hexosen mit CNH zu Cyanhydrinen, welche Monocarbonsäuren geben (S. 676), deren Lactone sich wiederum zu Aldosen reduciren lassen, wodurch der Aufbau der Monosen vermittelt wird. Meist entstehen bei der Blausäureanlagerung die Nitrile der beiden theoretisch möglichen stereomeren Säuren, aber keineswegs in gleich grosser Menge.

Diese beiden Reactionen 1. Blausäureaddition an Aldosen und 2. Reduction der aus den Nitrilen gewonnenen Oxycarbonsäurelactone mit Natriumamalgam vermitteln den genetischen Zusammenhang folgender Aldosen (B. **27**, 3192):

l-Arabinose → l-Mannose → l-Mannoheptose
l-Arabinose → l-Glucose
l-Xylose → l-Idose
l-Xylose → l-Gulose
Rhamnose → d-Rhamnohexose → Rhamnoheptose → Rhamnooctose
d-Mannose → d-Mannoheptose → d-Mannooctose → d-Mannononose
d-Glucose → α-Glucoheptose → α-Glucooctose → Gluconononose
d-Glucose → β-Glucoheptose → β-Glucooctose
d-Galactose → α-Galaheptose → Galaoctose
d-Galactose → β-Galaheptose.

8. Gährungen der Hexosen. Charakteristisch für die Hexosen ist ihre Fähigkeit durch Einwirkung von Spross- und Spaltpilzen (*Schizomyceten*) leicht Gährungen zu unterliegen, wobei verschiedenartige Zersetzungen eintreten.

1. Die Alkoholgährung der Hexosen ist die durch Hefezellen bewirkte wichtigste Zersetzung einiger Aldohexosen: der d-Glucose oder Traubenzucker, d-Mannose, d-Galactose und der Ketohexose: d-Fructose oder Fruchtzucker, die früher bereits bei dem Aethylalkohol (S. 136) eingehend behandelt wurde. Die

anderen Hexosen werden durch den Hefepilz nicht verändert (B. **27**, 2030).

2. Die Milchsäuregährung, bei welcher die Hexosen sowie auch Rohrzucker, Milchzucker und die Gummiarten in Milchsäure zerfallen:

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$$

wird durch verschiedene Spaltpilze (*Schizomyceten*, *Bacillen* und *Mikrokokken*) bewirkt, deren Entwickelung die Anwesenheit faulender Eiweissstoffe (faulen Käse) verlangt und nur in nicht zu sauren Flüssigkeiten vor sich geht (v. S. 389). Die günstigste Temperatur beträgt 30—50°. Bei längerem Gähren erleiden die gebildeten milchsauren Salze 3. die Buttersäuregährung, welche durch das Auftreten anderer Bacillen verursacht wird (vgl. S. 285):

$$2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2.$$

4. Citronensäuregährung der Glucose s. S. 632.

5. Bei der schleimigen Gährung, bei welcher kettenförmig gereihte Zellen auftreten, wird Traubenzucker unter Entwickelung von CO_2 in eine schleimige, gummiartige Substanz umgewandelt. Zugleich entstehen auch d-Mannit und Milchsäure.

2A. Aldohexosen.

1. **Mannose** $C_6H_{12}O_6$ ist der Aldehyd des Mannits und existirt gleich letzterem (S. 645) in 3 Formen, als Rechts-, Links- und inactive [d+l] Mannose (Raumformeln s. S. 665, Constitution s. S. 667).

d-*Mannose*, *Seminose*, F. 136°, ist zuerst aus gew. d-Mannit, neben d-Fructose durch gemässigte Oxydation mit Platinmohr oder Salpetersäure erhalten worden (B. **22**, 365); sie entsteht ferner aus Salepschleim (aus Salepwurzelknollen) und wird am leichtesten aus der sog. Reservecellulose (dem Seminin), die in verschiedenen Pflanzensamen, namentlich in der Schale der Steinnuss enthalten ist, durch Hydrolyse beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen, daher auch *Seminose* genannt (B. **22**, 609, 3218). Ferner entsteht sie aus d-Mannonsäure durch Reduction. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und gährt mit Hefe (B. **22**, 3223). Mit Alkalien behandelt geht sie zum Theil in d-Glucose und d-Fructose über (B. **28**, 3078). **Hydrazon** $C_6H_{12}O_5(N_2H.C_6H_5)$ (S. 652), schwer löslich, F. 195°, liefert durch Spaltung mit Benzaldehyd die reine krystallisirte d-Mannose (B. **29**, R. 913). Ihr **Osazon** $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$ ist identisch mit d-Glucosazon. d-**Mannosoxim**, F. 184° (B. **24**, 699). Mit nasc. Wasserstoff bildet die Mannose d-Mannit, durch Oxydation mit Brom entsteht d-Mannonsäure, mit CNH d-Mannoheptonsäure (S. 676). **Methyl-d-mannosid** $C_6H_{11}O_6.CH_3$, F. 190°, $[\alpha]_d^{20°} = +79{,}2°$ (B. **29**, 2928); **Pentanitrat**, F. 81° (B. **31**, 76).

l-*Mannose* entsteht durch Reduction von l-Mannonsäurelacton (S. 673) (B. **23**, 373), ist der d-Mannose ganz ähnlich, aber linksdrehend und gährt schwerer. Ihr Hydrazon ist ebenfalls schwer löslich und schmilzt gegen 195°; mit 2 Mol. Phenylhydrazin bildet sie l-Glucosazon (S. 655). Durch Reduction entsteht l-Mannit (B. **23**, 375). **Methyl-l-mannosid**, F. 190°, $[\alpha]_d^{20°} = -79{,}4°$ (B. **29**, 2929).

[d + l]-*Mannose* entsteht 1. durch Oxydation von α-Acrit oder [d + l]-Mannit (S. 646), der durch Reduction von synthetischer α-Acrose oder [d + l]-Fructose erhalten werden kann; 2. durch Reduction von inact. [d + l]-Mannon-

säurelacton (S. 673). Sie ist der d- und l-Mannose ganz ähnlich, aber inactiv. Ihr schwer lösliches Hydrazon schmilzt bei 195° und ist inactiv; ihr Osazon ist das [d + l]-Glucosazon, identisch mit α-Acrosazon. Beim Gähren mit Hefe wird sie gespalten, indem d-Mannose vergohren wird und l-Mannose zurückbleibt (B. **23**, 382). **Methyl-[d + l]-mannosid**, F. 165°, entsteht aus einer Lösung gleichgrosser Mengen der Componenten bei 15°, unter 8° krystallisiren die Componenten für sich (B. **29**, 2929).

2. **Glucose** $C_6H_{12}O_6$ ist der erste Aldehyd des Sorbits und existirt als Rechts-, Links- und inactive [d+l] Glucose (S. 666).

d-Glucose oder **Traubenzucker**, früher auch **Dextrose** genannt, findet sich (neben Fruchtzucker) in vielen süssen Früchten, im Honig und bei der Harnruhr (diabetes mellitus) im Harn. Sie entsteht durch hydrolytische Spaltung von Polysacchariden (Rohrzucker, Stärke, Cellulose) und Glucosiden und wird fabrikmässig aus Stärke durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen: *Stärkezucker* (B. **18**, 1761). *Ihre Bildung durch Reduction von synthetischem d-Gluconsäurelacton stellt die völlige Synthese des Traubenzuckers dar* (S. 661).

Der Traubenzucker des Handels, eine amorphe Masse, enthält meist nur 60 pct. reine d-Glucose neben einer dextrinartigen Substanz, Gallisin $C_{12}H_{24}O_{10}$, die nicht vergährt (B. **17**, 2456).

Am leichtesten gewinnt man reinen krystallinischen Traubenzucker, indem man feingepulverten Rohrzucker in 80 pct. Alkohol, der mit $^1/_{15}$ Vol. rauchender Salzsäure versetzt ist, einträgt, so lange er sich beim Schütteln noch löst (J. pr. Ch. [2] **20**, 244).

Der Traubenzucker krystallisirt bei gew. Temperatur aus Wasser oder Weingeist mit 1 Mol. H_2O in Warzen, die bei 86° schmelzen und bei 110° wasserfrei werden. Bei 30—35° krystallisirt er aus conc. wässeriger Lösung, ebenso wie aus Aethyl- und Methylalkohol wasserfrei, meist in harten Krusten und schmilzt bei 146° (B. **15**, 1105). Er schmeckt weniger süss als Rohrzucker und dient zum Gallisiren und Petiotisiren des Weines.

Die wässerige Lösung des Traubenzuckers ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = 52{,}6°$ und zeigt Birotation, d. h. eine frisch bereitete Lösung ist doppelt so stark activ, als nach dem Stehen; bei gew. Temperatur wird die Drehung meist nach 24 Stunden constant, beim Kochen schon in einigen Minuten. Die Drehungsänderung rührt von der Bildung verschiedener Oxydmodificationen her (B. **28**, R. 461), wobei wahrscheinlich ein nicht asymmetrisches Kohlenstoffatom in ein asymmetrisches übergeht (B. **28**, 3081; **29**, 203). Ferner nimmt die spec. Drehung mit der Concentration beträchtlich zu (B. **17**, 2234). Es beruht das auf der Zersetzung complicirterer Krystallmolecüle in normale, wie durch die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult erwiesen wird (B. **21**, R. 505).

Der Traubenzucker zeigt alle Eigenschaften der Aldosen (S. 650). α- und β-Phenylhydrazon, F. 145° und 116° (B. **22**, R. 669). **d-Glucosazon**, F. 145°, β- 204—205°, ist linksdrehend. Es

entsteht auch aus d-Mannose und d-Fructose, ebenso aus Glucosamin und Isoglucosamin (S. 659) (B. **19**, 1921). Durch conc. Salzsäure wird d-Glucosazon in Phenylhydrazin und das sog. Glucoson $C_6H_{10}O_6$ (S. 653) gespalten, das mit 2 Mol. Phenylhydrazin wieder d-Glucosazon giebt. Glucoson bildet einen Syrup (vgl. C. 1902 I, 859), ist nicht gährungsfähig und wird durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in Fruchtzucker oder d-Fructose verwandelt (B. **22**, 88).

Der Traubenzucker selbst liefert durch Reduction d-Sorbit, durch Oxydation: d-Gluconsäure und d-Zuckersäure. Durch alkalische Kupferlösung wird er in Ameisensäure, Oxalsäure, Tartronsäure, Milchsäure, Glycerinsäure und Brenzcatechin verwandelt (B. **27**, R. 788). Er wird mittelst CNH in Glucosecarbonsäuren (S. 676), durch Kalkmilch in Saccharinsäure umgewandelt. Alkalien führen ihn zum Theil in d-Mannose und d-Fructose über (B. **28**, 3078), daneben entsteht Pseudofructose oder ψ-Fructose (C. 1897 II, 1105). Alkalien und Benzhydrazid spalten die Glucose und es entstehen die Benzoylosazone des Glyoxals und des Methylglyoxals (B. **31**, 31).

Saccharate: Mit Kalk und Baryt bildet Traubenzucker Saccharate, wie $C_6H_{12}O_6.CaO$ und $C_6H_{12}O_6.BaO$, die durch Alkohol gefällt werden.

Mit NaCl bildet er leicht grosse Krystalle von $2C_6H_{12}O_6.NaCl + H_2O$, die sich zuweilen beim Verdunsten von diabetischem Harn abscheiden.

Alkyl-d-glucoside. Als Glucoside bezeichnet man die aetherartigen Verbindungen der Glucosen, von denen besonders die des Traubenzuckers vielfach im Pflanzenreich aufgefunden wurden. Sie enthalten meist die Reste aromatischer Verbindungen und werden daher später abgehandelt. Die einfachsten Glucoside sind die Alkylaether der Zuckerarten, die durch Einwirkung von HCl auf alkoholische Zuckerlösungen entstehen (B. **28**, 1151). Die Alkyl-d-glucoside werden von Fehling'scher Lösung und von Phenylhydrazin bei 100° nicht verändert. Dagegen spalten sie sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in ihre Generatoren. Diese Eigenschaften befürworten alkylenoxydartige Formeln für die Alkylglycoside (s. unten):

α- und **β-Methylglucosid** $C_6H_{11}O_6.CH_3$, F. 165° und 107°, sind stereochemisch verschieden, die α-Verbindung ist rechtsdrehend, die β-Verbindung linksdrehend (B. **34**, 2899); sie entstehen nebeneinander durch Einwirkung von Salzsäure und Methylalkohol auf Traubenzucker und können auch aus α- und aus β-Acetochlor- oder -bromglucose mit Methylalkohol und Silbercarbonat und Verseifung der so entstehenden Tetraacetylmethylglucoside gewonnen werden (B. **34**, 957, 2885). Die α-Verbindung wird durch Invertin gespalten, die β-Verbindung nicht (B. **27**, R. 885; **27**, 2479, 2985; **28**, 1145). **β-Phenylglucosid** $C_6H_{11}O_6.C_6H_5$, F. 175°, aus β-Acetochlorglucose mit Natriumphenolat (B. **34**, 2898).

α- und β-**Pentacetylglucose** $C_6H_7O(OCOCH_3)_5$, F. 112° und 131°.

α- und β-**Acetochlorglucose** $C_6H_7O(OCOCH_3)_4Cl$, F. 64° und 74°.

α- und β-**Acetobromglucose** $C_6H_7O(OCOCH_3)_4Br$, F. 80° und 89°,

stehen in nahen Beziehungen zu den α- und β-Alkyl-d-Glucosiden und müssen daher ähnliche Structurformeln haben. α- und β-Pentacetylglucose, welche keinen Aldehydcharacter mehr haben, entstehen aus Glucose und Essigsäureanhydrid mit bez. Chlorzink oder Natriumacetat; durch Chlorzink wird die β- in die α-Verbindung umgewandelt. Durch Behandlung mit flüssigem HCl

oder HBr wird in den Pentacetylglucosen eine Acetylgruppe durch ein Halogen ersetzt: es entstehen die Acetochlor- und -bromglucosen. Die β-Acetohalogenglucosen sind zuerst aus der Glucose direct mit Acetylchlorid oder -bromid, die *β*-Acetylchlorglucose auch aus Pentacetylglucose mit PCl_5 und $AlCl_3$ erhalten worden. Sie sind durch die Beweglichkeit des Halogenatoms ausgezeichnet, welches sehr leicht wieder durch die Acetylgruppe, Alkoxylgruppen, sowie durch die $O.NO_2$-Gruppe ersetzt werden kann; im letzteren Fall entsteht die sehr gut krystallisirende **Acetonitroglucose** $C_6H_7O(OCOCH_3)_4(O.NO_2)$, F. 151°, die sich auch aus der Pentacetylglucose mit rauch. Salpetersäure in Chloroform bildet. Die folgenden Formeln sind der wahrscheinliche Structurausdruck für diese Verbindungen, bei denen die α- und β-Modificationen als stereomer zu betrachten sind (vgl. B. **34**, 957, 2885, 3205; **35**, 833; C. 1902 I, 180):

$CH.OCH_3$	$CH.OCOCH_3$	$CH.Cl$	$CHBr$
$O(CHOH)_2$	$O(CHOCOCH_3)_2$	$O(CHOCOCH_3)_2$	$O(CHOCOCH_3)_2$
CH	CH	CH	CH
$CHOH$	$CHOCOCH_3$	$CHOCOCH_3$	$CHOCOCH_3$
CH_2OH	CH_2OCOCH_3	CH_2OCOCH_3	CH_2OCOCH_3
Methylglucoside	Pentacetylglucosen	Aceto-chlor- und -bromglucosen.	

d-**Glucosemercaptal** $C_6H_{12}O_5(SC_2H_5)_2$, F. 127°, entsteht aus d-Glucose, Mercaptan und HCl. d-**Glucoseaethylenmercaptal** $C_6H_{12}O_5{:}S_2C_2H_4$, F. 143°. d-**Glucosetrimethylenmercaptal** $C_6H_{12}O_5{:}S_2C_3H_6$, F. 130°, d-**Glucosebenzylmercaptal** $C_6H_{12}O_5(SCH_2C_6H_5)_2$, F. 133° (B. **29**, 547).

Methylenglucose $C_6H_{10}(CH_2)O_6$, F. 187° (B. **32**, 2585).

d-**Glucosemonoaceton** $C_6H_{10}O_6{:}C(CH_3)_2$, F. 156°. d-**Glucosediaceton** $C_6H_8O_6[C.(CH_3)_2]_2$, F. 107° (B. **28**, 2496).

d-**Chloralose**, F. 189°, und d-**Parachloralose** $C_8H_{12}Cl_3O_6$, F. 227°, sind zwei isomere Verbindungen, die sich bei der Umsetzung von d-Glucose mit Chloral bilden (B. **27**, R. 471: **29**, R. 177).

d-**Glucosoxim** $C_6H_{12}O_5NOH$, F. 137°, liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat: Pentacetyl-d-gluconsäurenitril (S. 674), aus dem d-Arabinose erhalten wurde (S. 639): Reactionen, die den Abbau der Aldosen ermöglichen. Reduction zu Glucamin s. S. 647.

d-**Glucose-amidoguanidinchlorid** $C_6H_{12}O_5.CN_4H_4.HCl$, F. 165°, aus d-Glucose und Amidoguanidinchlorhydrat (B. **27**, 971). d-**Glucosesemicarbazid** schmilzt bei 175° unt. Zers. (B. **31**, 2199 Anm.).

d-**Glucosealdazin** $CH_2OH[CHOH]_4CH{:}N{-}N{:}CH[CHOH]_4CH_2OH$, sehr hygroscopisch (B. **29**, 2308).

l-*Glucose*, F. 143°, entsteht aus l-Gluconsäurelacton durch Reduction. Sie entspricht dem Traubenzucker, ist aber linksdrehend, $[\alpha]_D = -51{,}4°$, ihr **Glucosazon** ist dagegen rechtsdrehend. **Diphenylhydrazon** $C_6H_{12}O_5{:}N.N(C_6H_5)_2$, F. 163°, schwer löslich (B. **28**, 2618).

[d + l] *Glucose*, entsteht durch Vereinigung von d- und l-Glucose und durch Reduction von [d + l] Gluconsäurelacton. [d + l] **Glucosazon**, F. 217 bis 218°, entsteht auch aus inactiver Mannose und der synth. α-Acrose oder [d + l] Fructose (S. 652) (B. **23**, 383, 2620).

Glucosamin *Chitosamin* $CH_2OH[CHOH]_3CHNH_2.CHO$ schmilzt bei 110° unt. Zers., ist aus dem Chitin der Hummerschalen (B. **17**, 243) und aus Pilzcellulose von *Boletus edulis* durch Erwärmen mit HCl-Säure erhalten worden.

Ueber die Bildung von Glucosamin und anderen Hexosaminen durch Spaltung von thierischen Schleimen (Mucinen) und anderen Eiweissstoffen s. B. **34**, 3241. Aus seinem Chlorhydrat wird das Glucosamin mit alkoholischem Diaethylamin in Freiheit gesetzt und durch $CHCl_3$ von dem Diaethylaminchlorhydrat befreit (B. **31**, 2193) oder mit Natriummethylat abgeschieden (B. **31**, 2476; C. **1899** I, 1021). Es bildet mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon und wird durch Salpetersäure zu Isozuckersäure (S. 680) (B. **19**, 1257; **20**, 2569), durch salpetrige Säure zu Chitose (B. **27**, 140) oxydirt (S. 675). **Glucosaminoxim-chlorhydrat** $C_6H_{11}O_4(NH_2)(NOH)HCl$, F. 166° (B. **29**, 1392).

3. **Gulose** $CH_2OH[CHOH]_4CHO$ (Raumformel s. S. 666), der zweite Aldehyd des Sorbits, ist ebenfalls in seinen drei Modificationen, die durch Reduction der drei Gulonsäurelactone (S. 675) entstehen und durch weitere Reduction die Sorbite (S. 646) liefern, bekannt. Die drei Gulosen vermögen nicht mit Hefe zu gähren und bilden Syrupe. Der Name Gulose soll an die Verwandtschaft mit Glucose, dem ersten Aldehyd des Sorbits, erinnern; l- und [d+l]-**Gulosephenylhydrazon**, F. 143°. l-**Gulosazon**, F. 156°. [d+l]-**Gulosazon**, F. 157—159°.

4. d- und l-**Idose** entstehen durch Reduction der Idonsäuren bezw. deren Lactone (S. 675) und geben durch Reduction d- und l-Idit (S. 646); (Raumformeln s. S. 666).

5. **Galactose**, der Aldehyd des durch intramolecularen Ausgleich inactiven Dulcits (S. 646), ist in drei Modificationen bekannt. Die [d+l]-*Galactose*, F. 140—142°, entsteht durch Reduction des [d+l]-Galactonsäurelactons (S. 675) und wird durch Bierhefe vergohren zu l-Galactose. Ihr **Phenylhydrazon** schmilzt bei 158—160°, ihr **Osazon** bei 206°.

l-*Galactose*, F. 162—163° (Raumformel s. S. 666), liefert bei der Reduction Dulcit und bei der Oxydation Schleimsäure. Ihr **Phenylhydrazon** schmilzt bei 158—160°.

d-**Galactose** $CH_2OH[CHOH]_4CHO$, F. 166°, rechtsdrehend, gährungsfähig (B. **21**, 1573) (Raumformel s. S. 666; vgl. B. **27**, 383). Sie entsteht neben d-Glucose durch Hydrolyse von Milchzucker, von **Galactit** $C_9H_{18}O_7$, einem schön krystallisirenden, in den gelben Lupinen vorkommenden Körper (B. **29**, 896), und verschiedenen Gummiarten (Galactane genannt) (B. **20**, 1003), welche mit Salpetersäure oxydirt Schleimsäure bilden. Zur Darstellung kocht man Milchzucker mit verdünnter Schwefelsäure (A. **227**, 224). Galactose geht durch Reduction in Dulcit, durch Oxydation in Galactonsäure und Schleimsäure, durch CNH und HCl-Säure in Galactosecarbonsäure über (S. 676). Erhitzen mit Kalilauge wandelt die Galactose in d-*Tagatose* und *ψ-Tagatose* (s. S. 660) um. α- und **β-Methyl-d-galactosid**, F. 111° und 173—175°, letzteres wird durch Emulsin gespalten (B. **28**, 1429); es steht zu der **Pentacetylgalactose**, F. 142°, der **Acetochlor-** und **-bromgalactose**, F. 76° (82°) und 83°, **Acetonitrogalactose**, F. 94°, in denselben Beziehungen wie die entsprechenden Glucosederivate (S. 657). α- und **β-Galactosepentanitrat**, F. 115° und 72° (B. **31**, 74). **Galactochloral**, F. 202° (B. **29**, R. 544). **Galactosamin** (B. **29**, R. 594). **Oxim**, F. 175°, vgl. **Pentacetylgalactonsäurenitril** S. 675. **Osazon**, F. 193°. **Galactose-amidoguanidinchlorid** (B. **28**, 2613). **Aethylmercaptal**, F. 127°. **Aethylenmercaptal**, F. 149° (B. **29**, 547).

6. d-**Talose** $CH_2OH[CHOH]_4CHO$, aus d-Talonsäurelacton (S. 675) durch Reduction (B. **24**, 3625). Raumformel s. S. 667; vgl. B. **27**, 383.

7. **Rhamnohexose**, *Methylhexose*, $CH_3.CHOH[CHOH]_4CHO$, F. 181°, entsteht durch Reduction von Rhamnosecarbonsäure. **Osazon**, F. 200°. Sie liefert mit CNH und HCl-Säure Methylheptonsäure.

3A. Ketohexosen.

1. **Fructose** $CH_2OH[CHOH]_3CO.CH_2OH$ tritt als d-, l- und [d+l]-Fructose auf.

d-Fructose, Fruchtzucker, Laevulose, Raumformel (S. 670), F. 95°, krystallisirt schwierig, findet sich neben Traubenzucker in den meisten süssen Früchten und wurde 1847 von Dubrunfaut entdeckt. Sie entsteht 1. neben gleichviel Traubenzucker durch Spaltung von Rohrzucker und wird mittelst ihrer schwerlöslichen Kalkverbindung von dem Traubenzucker getrennt (B. **28**, R. 46). Da der Fruchtzucker stärker nach links als der Traubenzucker nach rechts dreht, so wird bei der Spaltung des rechtsdrehenden Rohrzuckers eine linksdrehende sog. *Invertzucker*lösung (S. 135) erhalten. 2. Fruchtzucker allein entsteht aus Inulin (S. 688) durch Erhitzen mit Wasser auf 100° (A. **205**, 162, B. **23**, 2107), sowie aus Secalose, einem in den grünen Roggenpflanzen enthaltenen Kohlenhydrat (B. **27**, 3525). 3. Durch Oxydation von d-Mannit neben d-Mannose. 4. Aus d-Glucosazon, das sowohl aus d-Glucose oder Traubenzucker, als aus d-Mannose dargestellt werden kann. *Durch diese Bildungsweise ist der Fruchtzucker genetisch mit der d-Glucose und d-Mannose verbunden* (S. 655). Er wird daher trotz seiner Linksdrehung von $[\alpha]_D = -71{,}4°$ (B. **19**, 393) als d-Fructose bezeichnet. Der Fruchtzucker ist schwerer löslich als der Traubenzucker. Durch Reduction geht die d-Fructose in d-Mannit und d-Sorbit über, durch Oxydation wird sie in d-Erythronsäure (S. 620) und Glycolsäure gespalten. Alkalien wandeln d-Fructose zum Theil in d-Glucose und d-Mannose um (B. **28**, 3078). Mit einer kleinen Menge Oxalsäure unter Druck erhitzt geht d-Fructose in β-Oxy-δ-methylfurfurol über (B. **28**, R. 786).

Mit CNH und HCl-Säure behandelt, liefert sie *d-Fructosecarbonsäure* (S. 676), die sich zu Methylbutylessigsäure reduciren lässt, wodurch die Constitution des Fruchtzuckers bewiesen wurde. d-Fructose liefert mit Phenylhydrazin: d-Glucosazon, das durch Reduction in **Isoglucosamin** oder d-**Fructosamin** $CH_2OH.[CHOH]_3CO.CH_2NH_2$ übergeht (B. **20**, 2571). Mit Ammoniak bildet sich aus d-Fructose ein Körper $C_6H_9NO_4$ (C. 1899 I, 1020).

Methyl-d-fructosid (B. **28**, 1160), **Laevulochloral**, F. 228° (B. **29**, R. **544**). α- und β-**Laevulosantrinitrat** $C_6H_7O_5(NO_2)_3$, F. 137° und 48° (B. **31**, 76).

l-**Fructose** aus [d+l]-Fructose oder α-Acrose durch Hefegährung (B. **23**, 389).

[d+l] **Fructose** oder α-**Acrose**. Die spaltbare Fructose-Modification ist ihrer synthetischen Gewinnung wegen von hervorragender Bedeutung für den Aufbau der Zuckerarten geworden (s. S. 661).

Geschichte. Die erste zuckerähnliche Substanz, **Methylenitan** genannt, wurde von Butlerow (1861) durch Condensation von *Trioxymethylen* (S. 221) mit Kalkwasser erhalten. In analoger Weise erhielt O. Loew (1885) aus Trioxymethylen mit Kalkmilch die **Formose** $(CH_2OH)_2C(OH).CH(OH).CO.CH_2OH$ (?) (J. pr. Ch. **33**, 321; C. 1897 I, 803, 906), später mit Magnesia die gährungsfähige **Methose** (B. **22**, 470, 478). Alle drei Verbindungen sind nach E. Fischer Gemenge verschiedener Glucosen, unter denen sich **α-Acrose** befindet (B. **22**, 360). Diese α-Acrose entsteht (neben β-Acrose) leichter aus *Acroleïnbromid* $CH_2Br.CHBr.CHO$ durch Einwirkung von Barythydrat (E. Fischer und J. Tafel, B. **20**, 1093), ferner aus der sog. *Glycerose* (S. 562), sowie aus Glycerinaldehyd $CH_2OH.CHOH.CHO$ oder Dioxyaceton $CH_2OH.CO.CH_2OH$, für sich durch Condensation (B. **23**, 389, 2131; **25**, 2630). Durch Reduction liefert die [d + l]-Fructose oder α-Acrose den [d + l]-Mannit oder α-Acrit.

d-**Tagatose** $C_6H_{12}O_6$, F. 124°, entsteht aus Galactose mit Kalilauge. d-Tagatose, Galactose und Talose geben dasselbe Osazon, stehen daher in ähnlicher Beziehung zu einander, wie Fructose, Glucose und Mannose. Neben d-Tagatose entsteht bei der Alkalibehandlung der Galactose: **Galtose** und

l-**Sorbose**, *ψ-Tagatose*, F. 154°, der optische Antipode der

d-**Sorbose**, *Sorbinose* $C_6H_{12}O_6$, F. 154°; letztere wird aus d-Sorbit (S. 646) mittelst *Bacterium xylinum* erhalten und vereinigt sich mit l-Sorbose zu [d + l]-**Sorbose**. Durch Reduction mit Na-amalgam geben d- und l-Sorbose neben d- und l-Sorbit d- und l-Idit (S. 646). Sie stehen zu den Gulosen und Idosen in denselben Beziehungen wie die Fructosen zu den Glucosen und Mannosen (C. 1900 I, 758).

2B. **Aldoheptosen**, 2C. **Aldooctosen** und 2D. **Aldononosen** (E. Fischer, A. **270**, 64). Wie sich die Aldohexosen aus Aldopentosen aufbauen lassen, so kann man aus Aldohexosen: Aldoheptosen, aus diesen Aldooctosen darstellen und so fort; z. B.: Man addirt CNH an d-Mannose, reducirt das Lacton der d-Mannoheptonsäure zu d-Mannoheptose, die denselben Reactionen unterworfen d-Mannooctose ergibt. Die Heptosen und Octosen gähren nicht. Sie liefern bei der Reduction *Heptite*, *Octite* und *Nonite* (S. 647).

d-**Mannoheptose** $C_7H_{14}O_7$, F. 135°, entsteht 1. aus d-Mannoheptonsäurelacton (S. 676). 2. aus Perseït (S. 647) durch Oxydation, in den sie durch Reduction übergeht. **Hydrazon**, schmilzt gegen 198° und ist schwer löslich. **Osazon**, F. gegen 200° (B. **28**, 2231). l-**Mannoheptose** (A. **272**, 186).

α-**Glucoheptose** $C_7H_{14}O_7$, schmilzt gegen 190°, ihr **Osazon** gegen 195°; Physiologisches s. C. 1902 II, 634. β-**Glucoheptose** (A. **270**, 72, 87). α-**Galaheptose** $C_7H_{14}O_7$, aus α-Galaheptonsäurelacton; **Osazon** schmilzt gegen 200°, gibt mit Blausäure und Salzsäure Galaoctonsäure S. 676. β-**Galaheptose** schmilzt bei 190—194° unter Zersetzung, entsteht aus β-Galaheptonsäurelacton (A. **288**, 139).

d-**Mannooctose** $C_8H_{16}O_8$, aus d-Mannooctonsäurelacton (B. **23**, 2234). α-**Glucooctose** (A. **270**, 95). α-**Galaoctose** (A. **288**, 150).

d-**Mannononose** $C_9H_{18}O_9$, aus d-Mannonononsäurelacton erhalten, ist dem Traubenzucker ähnlich. Sie gährt mit Hefe. **Hydrazon**, F. 223°, **Osazon**, 227° (B. **28**, 2237). **Glucononose** (A. **270**, 104).

Der Aufbau von Traubenzucker oder d-Glucose und von Fruchtzucker oder d-Fructose.

Unter den Condensationsproducten der *Glycerose* (S. 562) und des *Formaldehydes* (S. 220) gelang es E. Fischer, wie mehrfach hervorgehoben wurde,

die α-**Acrose** oder [d + l]-**Fructose** aufzufinden, die in seinen Händen der Ausgangskörper für den Aufbau nicht nur des Fruchtzuckers oder der d-Fructose und des Traubenzuckers oder der d-Glucose, sondern auch der d-Mannose, des gewöhnlichen oder d-Mannits und des gewöhnlichen oder d-Sorbits, sowie der entsprechenden l-Modificationen der genannten Verbindungen wurde. Die genetischen Beziehungen zwischen diesen Substanzen sind auf Seite 662 schematisch dargestellt:

Folgt man an der Hand dieses Schemas dem Weg, der schliesslich zur Synthese des Fruchtzuckers und des Traubenzuckers führt, so ist der Ausgangspunkt die α-*Acrose* oder [d + l]-*Fructose*, die aus Glycerose, dem ersten Oxydationsproducte des Glycerins, durch Aldolcondensation mit Aetznatron erhalten wird. Durch Reduction entsteht aus der α-*Acrose* der α-*Acrit* oder [d + l]-*Mannit*, zu dem man auch auf folgende Weise gelangt: Der gewöhnliche oder d-Mannit liefert bei der Oxydation d-*Mannose*, diese d-*Mannonsäure*, die leicht in d-*Mannonsäurelacton* übergeht. l-Arabinose ergibt durch Anlagerung von Blausäure die l-*Arabinosecarbonsäure* oder l-*Mannonsäure*, deren Lacton sich mit dem d-Mannonsäurelacton zu [d + l]-*Mannonsäurelacton* vereinigt. Durch Reduction der drei Lactone in schwefelsaurer Lösung mit Natriumamalgam entstehen die d-, l- und [d + l]-*Mannose*, sowie aus diesen bei weiterer Reduction d-, l- und [d + l]-*Mannit*. Der [d + l]-*Mannit* ist identisch mit α-Acrit aus α-Acrose. Damit stand für die Ausführung der weiteren Synthese in der [d + l]-Mannonsäure ein zugängliches Ausgangsmaterial zur Verfügung, an Stelle der so schwierig in irgend erheblicher Menge zu erhaltenden α-Acrose.

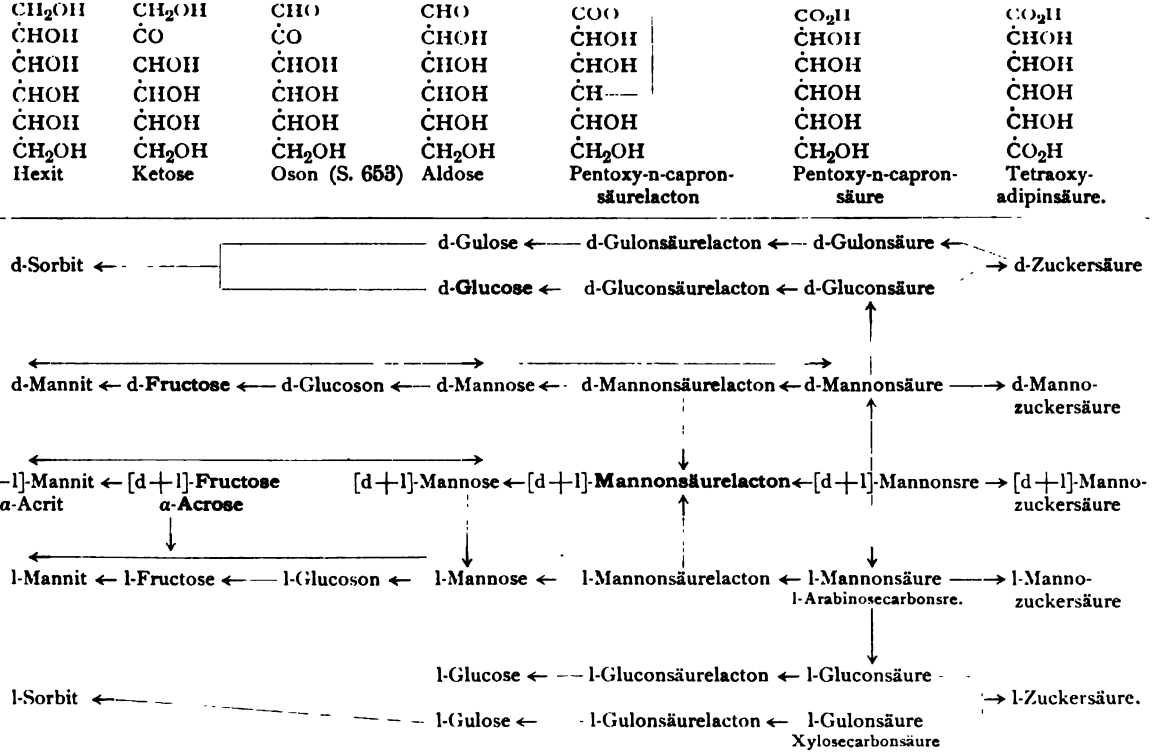
Von [d + l]-Mannonsäure verzweigt sich der Weg in derselben Weise zu den d- wie zu den l-Verbindungen, denn die [d + l]-Mannonsäure lässt sich ähnlich wie die Traubensäure (S. 623) durch Strychnin und Morphin in die d- und l-Mannonsäure spalten. Aus dem d-Mannonsäurelacton entsteht einerseits durch Reduction d-*Mannose* und d-*Mannit*, andererseits liefert die d-Mannose mit Phenylhydrazin das d-Glucosazon, das auch aus Traubenzucker oder d-Glucose und Fruchtzucker oder d-Fructose erhalten werden kann. Das d-Glucosazon liefert das Glucoson (S. 653) und dieses durch Reduction den **Fruchtzucker** oder die **d-Fructose.**

Um von der d-Mannonsäure zur d-Glucose zu gelangen, erhitzt man die d-Mannonsäure mit Chinolin auf 140°, wodurch sie theilweise d-*Gluconsäure* liefert; umgekehrt geht die letztere unter denselben Bedingungen zum Theil in d-Mannonsäure über. Aus dem d-*Gluconsäurelacton* entsteht durch Reduction d-**Glucose** oder **Traubenzucker,** aus diesem durch Reduction d-*Sorbit.*

Genau so werden von der l-Mannonsäure ausgehend die entsprechenden l-Verbindungen erhalten, von denen l-*Fructose* auch durch Hefegährung von [d + l]-Fructose oder α-Acrose, und l-*Mannose* ebenso aus [d + l]-Mannose entsteht.

In die Tabelle sind noch aufgenommen die Gulosegruppe und die Zuckersäuren, die durch Oxydation der Pentaoxy-n-capronsäuren entstehen. Die d-*Zuckersäure*, welche bei der Oxydation der d-Gluconsäure erhalten wird, liefert durch Reduction d-Gulonsäure, deren Lacton durch Reduction d-*Gulose*, den zweiten Aldehyd des d-Sorbits ergibt.

Mit den Aldopentosen hängen die Aldohexosen 1. durch die l-*Arabinose* zusammen, welche durch Addition von CNH, wie oben erwähnt, in l-Arabinosecarbonsäure oder l-Mannonsäure und ausserdem in l-*Gluconsäure* übergeht;


CH2OH CHOH CHOH CHOH CHOH CH2OH Hexit
CH2OH CO CHOH CHOH CHOH CH2OH Ketose
CHO CO CHOH CHOH CHOH CH2OH Oson (S. 653)
CHO CHOH CHOH CHOH CHOH CH2OH Aldose
COO CHOH CHOH CH— CHOH CH2OH Pentoxy-n-capron-säurelacton
CO2H CHOH CHOH CHOH CHOH CH2OH Pentoxy-n-capron-säure
CO2H CHOH CHOH CHOH CHOH CO2H Tetraoxy-adipinsäure.
d-Sorbit
d-Gulose
d-Glucose
d-Gulonsäurelacton
d-Gluconsäurelacton
d-Gulonsäure
d-Gluconsäure
d-Zuckersäure
d-Mannit
d-Fructose
d-Glucoson
d-Mannose
d-Mannonsäurelacton
d-Mannonsäure
d-Manno-zuckersäure
[d+l]-Mannit
α-Acrit
[d+l]-Fructose
α-Acrose
[d+l]-Mannose
[d+l]-Mannonsäurelacton
[d+l]-Mannonsre
[d+l]-Manno-zuckersäure
l-Mannit
l-Fructose
l-Glucoson
l-Mannose
l-Mannonsäurelacton
l-Mannonsäure
l-Arabinosecarbonsre.
l-Manno-zuckersäure
l-Glucose
l-Gluconsäurelacton
l-Gluconsäure
l-Sorbit
l-Gulose
l-Gulonsäurelacton
l-Gulonsäure
Xylosecarbonsäure
l-Zuckersäure.

2. durch die *Xylose*, deren CNH Additionsproduct das Nitril der *Xylosecarbonsäure* oder l-*Gulonsäure* ist. Die l-Gulonsäure wird zu l-*Zuckersäure* oxydirt, ihr Lacton zu l-*Gulose* und l-*Sorbit* reducirt.

A. Die Raumisomerie der Pentite und Pentosen, Hexite und Hexosen.

Die Structurformel des normalen einfachsten Pentites: $CH_2OH.\overset{*}{C}H(OH).CH(OH).\overset{*}{C}H(OH).CH_2OH$ enthält zwei asymmetrische Kohlenstoffatome. Die zwischen diesen stehende Atomgruppe CHOH veranlasst jedoch, dass statt einer durch intramolecularen Ausgleich inactiven Modification, wie bei den Weinsäuren, deren zwei möglich sind. Ausserdem lässt die Theorie zwei optisch active Modificationen und eine fünfte optisch ebenfalls inactive durch Vereinigung der beiden optisch activen Modificationen entstehende, racemische oder [d + l]-Modification, die der [d + l]-Weinsäure oder Traubensäure entspricht, voraussehen. Am raschesten macht man sich diese Verhältnisse mit Hilfe der Atommodelle klar. Die Molecülmodelle projicirt man auf die Ebene des Papiers und erhält so Formeln, wie sie für die Weinsäure bereits angewendet wurden:

CO_2H	CO_2H	CO_2H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	H.C.OH	H.C.OH
CO_2H	CO_2H	CO_2H
d-Weinsäure	l-Weinsäure	i-Weinsäure.

A. Raumisomerie der Pentite und Aldopentosen.

In ähnlicher Weise wie für die Weinsäuren, ergeben sich die Formeln für die vier stereochemisch verschiedenen Pentite. Denkt man sich diese vier Pentite oxydirt und einmal die oben-, dann die untenstehende CH_2OH-Gruppe in die CHO-Gruppe verwandelt, so erhält man acht stereochemisch verschiedene Aldopentoseformeln, von denen durch Drehung um 180^0 keine in die andere übergeht. Einfacher leitet man die Zahl der vorausgesehenen Raumisomeren bei n-asymmetrischen Kohlenstoffatomen und bei asymmetrischer Formel mit Benutzung der van 'tHoff'schen Formel 2^n ab, in der n die Anzahl der asymmetrischen Kohlenstoffatome bedeutet. In den Aldopentosen ist $n = 3$, folglich $2^n = 2^2 = 8$.

Pentite (und Trioxyglutarsäuren).	*Aldopentosen (und Pentonsäuren).*				
1. CH_2OH	1[1]) CHO	CH_2OH	2[1])	CHO	
H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH		HO.C.H	
H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH	oder	HO.C.H	
H.C.OH	H.C.OH	H.C.OH		HO.CH	
CH_2OH	CH_2OH	CHO		CH_2OH	
Adonit (Ribotrioxyglutarsäure)		l-Ribose (l-Ribonsäure)			

2. CH_2OH
H.C.OH
HO.C.H
H.C.OH
CH_2OH
Xylit
(Xylotrioxy-glutarsäure)

3[1]) CHO
H.C.OH
HO.C.H
H.C.OH
CH_2OH
l-Xylose
(l-Xylonsäure)

CH_2OH
H.C.OH
HO.CH
H.C.OH
CHO
d-Xylose

oder

4[1]) CHO
HO.C.H
H.C.OH
HO.C.H
CH_2OH

3. CH_2OH
HO.C.H
H.C.OH
H.C.OH
CH_2OH
d-Arabit
(d-Trioxy-glutarsäure)

5[1]) CHO
HO.C.H
H.C.OH
H.C.OH
CH_2OH
d-Arabinose
(d-Arabonsäure)

CH_2OH
HO.CH
H.C.OH
H.C.OH
CHO
d-Lyxose
(d-Lyxonsäure)

oder

6[1]) CHO
HO.C.H
HO.C.H
H.C.OH
CH_2OH

4. CH_2OH
H.C.OH
HO.C.H
HO.C.H
CH_2OH
l-Arabit
(l-Trioxyglu-tarsäure)

7[1]) CHO
H.C.OH
HO.C.H
HO.C.H
CH_2OH
l-Arabinose
(l-Arabon-säure).

CH_2OH
H.C.OH
HO.C.H
HO.C.H
CHO

oder

8[1]) CHO
H.C.OH
H.C.OH
HO.C.H
CH_2OH

Die Spiegelbild-isomeren Aldopentosen vermögen sich natürlich noch zu vier spaltbaren inactiven Doppelmolecülen zu vereinigen. Für die gewöhnliche oder l-Arabinose und die Xylose ergeben sich die Raumformeln 7[1]) und 3[1]) aus dem genetischen Zusammenhang der l-Arabinose mit l-Glucose und der l-Xylose mit Gulose, wie später (S. 670) entwickelt wird.

Ist die Raumformel für den inactiven Xylit festgestellt, so bleibt für den inactiven Adonit, das Reductionsproduct der Ribose, nur eine Raumformel übrig.

Den vier von der Theorie vorausgesehenen einfachsten Pentiten entsprechen vier *Trioxyglutarsäuren* (S. 642). Dieselbe Anzahl von acht Raumisomeren, wie sie die Pentosen zeigen, sind von den ihnen entsprechenden Monocarbonsäuren, den Tetraoxy-n-valeriansäuren, sowie den diesen entsprechenden Aldehydocarbonsäuren möglich, sowie von den Ketosen der Hexitreihe, zu denen der Fruchtzucker gehört.

B. Die Raumisomerie der einfachsten Hexite und der Zuckersäuren, der Aldohexosen und der Gluconsäuren.[1])

Die Structurformel des normalen einfachsten Hexits:
$CH_2OH\overset{*4}{C}HOH.\overset{*3}{C}HOH.\overset{*2}{C}HOH.\overset{*1}{C}HOH.CH_2OH$ enthält vier asymmetrische Kohlenstoffatome. Die Theorie von van 't Hoff und Le Bel lässt 10 raumisomere Configurationen für einen solchen Körper voraussehen[1]). Wie man bei der Weinsäure (S. 622) die Reihenfolge von der Verbindungslinie der beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome aus beurtheilt, so bei dem Hexit von der Mitte des Molecüls, und zwar vergleicht man das C-Atom 1 mit dem C-Atom 4, und das C-Atom 2 mit dem C-Atom 3. Auf diese Weise erhält man die in der Zusammenstellung S. 665, 666, 667 aufgeführten 10 Hexitconfigurationen.

Denkt man sich von jedem der 10 Hexite durch Oxydation einmal der oberen $-CH_2OH$-Gruppe, dann durch Oxydation der unteren $-CH_2OH$-Gruppe 2 Aldosen abgeleitet, so würde man 20 raumisomere Aldohexosen erhalten. Allein die vier Hexite Nr. 1, 2, 3, 4 liefern je zwei Aldosen, deren Formeln durch Drehung um 180^0 ineinander übergehen, wodurch sich die Zahl der möglichen raumisomeren Aldohexosen auf 16 vermindert.

Den 10 raumisomeren Hexiten entsprechen: 10 Tetraoxyadipinsäuren (*Zuckersäuren*), den 16 raumisomeren Aldohexosen: 16 Pentaoxy-n-valeriansäuren oder Hexonsäuren (*Gluconsäuren*) und 16 Aldehydotetraoxymonocarbonsäuren (*Glucuronsäuren*). Dazu kommen bei den Hexiten und den Tetraoxyadipinsäuren noch vier inactive racemische oder [d + l] Modificationen, bei den Aldohexosen, Hexonsäuren und Aldehydotetraoxycarbonsäuren noch 8 [d + l] Modificationen, wie eine vergleichende Betrachtung der Formeln in der Tabelle (s. u.) ergibt.

Einfacher leitet man die Zahl der theoretisch möglichen raumisomeren Aldohexosen mit vier asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molecül, nach der oben bei den Aldopentosen benutzten van 'tHoff'schen Formel 2^n ab, welche für 2^4 zu 16 raumisomeren Aldohexosen führt.

Die Raumisomerie der Ketohexosen, die drei asymmetrische C-Atome enthalten, fällt unter die Isomerie der Aldopentosen (s. o.).

Hexite (*und Zuckersäuren*).		*Aldohexosen* (*und Hexonsäuren*).	
1. CH_2OH	2. CH_2OH	1[1]) CHO	2[1]) CHO
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
HO.C.H	H.C.OH	HO.C.H	H.C.OH
CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OH
l-Mannit (l-Manno-zuckersäure)	d-Mannit (d-Mannozucker-säure)	l-Mannose (l-Mannonsäure)	d-Mannose (d-Mannonsäure)

[1]) Die Lagerung der Atome im Raum von J. H. van 't Hoff, deutsch bearbeitet von F. Herrmann (Vieweg, Braunschweig, 1. Aufl. 1877, 2. Aufl. 1894). Grundriss der Sterochemie von Hantzsch (Trewendt, Breslau 1893).

3. CH_2OH — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
l-Idit (l-Idozuckersäure)

4. CH_2OH — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$
d-Idit (d-Idozuckersäure)

3[1]) CHO — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
l-Idose (l-Idonsäure)

4[1]) CHO — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$
d-Idose (d-Idonsäure)

5. CH_2OH — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$
l-Sorbit (l-Zuckersäure)

5[1]) CHO — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$
l-Glucose (l-Gluconsäure)

6[1]) CHO — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
l-Gulose (l-Gulonsäure)

6. CH_2OH — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
d-Sorbit (d-Zuckersäure)

7[1]) CHO — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
d-Glucose (d-Gluconsäure)

8[1]) CHO — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$
d-Gulose (d-Gulonsäure)

7. CH_2OH — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
Dulcit (Schleimsäure)

9[1]) CHO — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
d-Galactose (d-Galactonsäure)

10[1]) CHO — $HO.\dot{C}.H$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$
l-Galactose (l-Galactonsäure)

8. CH_2OH — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$
(Alloschleimsäure?)

11[1]) CHO — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $H.\dot{C}.OH$ — $\dot{C}H_2OH$

12[1]) CHO — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $HO.\dot{C}.H$ — $\dot{C}H_2OH$

9. CH_2OH	13[1]) CHO	14[1]) CHO
H.$\dot{C}$.OH	H.$\dot{C}$.OH	H.$\dot{C}$.OH
H.$\dot{C}$.OH	H.$\dot{C}$.OH	HO.$\dot{C}$.H
H.$\dot{C}$.OH	H.$\dot{C}$.OH	HO.$\dot{C}$.H
HO.$\dot{C}$.H	HO.$\dot{C}$.H	HO.$\dot{C}$.H
$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$
(l-Taloschleimsäure)		
10. CH_2OH	15[1]) CHO	16[1]) CHO
HO.$\dot{C}$.H	HO.$\dot{C}$.H	HO.$\dot{C}$.H
HO.$\dot{C}$.H	HO.$\dot{C}$.H	H.$\dot{C}$.OH
HO.$\dot{C}$.H	HO.$\dot{C}$.H	H.$\dot{C}$.OH
H.$\dot{C}$.OH	H.$\dot{C}$.OH	H.$\dot{C}$.OH
$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$	$\dot{C}H_2OH$
d-Talit	d-Talose	
(d-Taloschleimsäure)	(d-Talonsäure)	

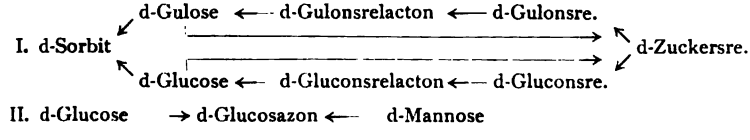
Um die Bildung rationeller Namen zu ermöglichen, schlägt E. Fischer vor, die Configuration durch die Zeichen + und — anzugeben. »Dieselben sollen aber nicht, wie früher bei van 't Hoff, den Einfluss des einzelnen asymmetrischen Kohlenstoffs auf die optischen Eigenschaften des Molecüls, sondern nur die Lage eines Substituenten auf der rechten oder linken Seite der obigen Configurationsformeln ausdrücken.« Die Formel wird stets so betrachtet, dass bei den Zuckern die Aldehyd- beziehungsweise Ketongruppe und bei den einbasischen Säuren die Carboxylgruppe oben steht, ferner die Zählung beginnt von oben und das Zeichen + oder — bedeutet die Lage des Hydroxyls z. B.

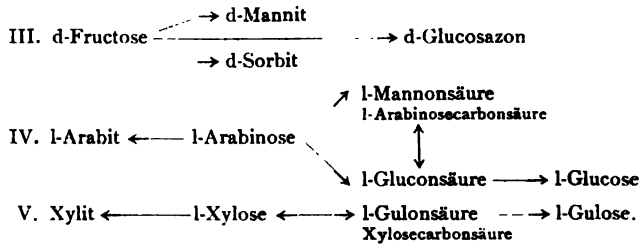
Traubenzucker, d-Glucose = Hexanpentolal + — + + (Formel 7[1])
d-Gluconsäure . . . . . = Hexanpentolsäure + — + + (Formel 7[1])
Fruchtzucker, d Fructose = Hexanpentol-2-on — + +.

»Bei symmetrischer Structur, also in der Zuckergruppe bei den Disäuren und den Alkoholen gibt es keine bevorzugte Stellung; in Folge dessen erhält man hier unter der Voraussetzung, dass die Zählung immer von Oben nach Unten geht, eine doppelte sterische Bezeichnung z. B.

d-Zuckersäure = Hexantetroldisäure + — + + oder — — + —
Dulcit . . . = Hexanhexol . . . + — — + oder — + + —.

Ableitung der Raumformel für die d-Glucose oder den Traubenzucker, der wichtigsten Aldohexose. Die Grundlage für diese Ableitung bilden die folgenden, zunächst in schematischer Weise zusammengestellten genetischen Beziehungen:





Schema I stellt dar, dass d-Glucose oder Traubenzucker und d-Gulose dieselbe d-Zuckersäure liefern. Daraus folgt, dass d-Zuckersäure und der ihr entsprechende d-Sorbit nicht unter die Raumformeln 1., 2., 3., 4. S. 665, 666 fallen können, denn nur von den Hexiten und Zuckersäuren 5., 6., 7., 8., 9., 10. leiten sich je zwei raumisomere Aldohexosen ab. Unter diesen sechs Raumformeln stellen die Formeln 7. und 8. durch intramolecularen Ausgleich optisch inactive Molecüle dar, welche daher für die optisch-active d-Zuckersäure und den d-Sorbit wegfallen.

Die Entscheidung zwischen den Spiegelbildformeln 5. und 6., 9. und 10. für d- und l-Zuckersäure ermöglicht der Umstand, dass sich d-Zuckersäure und d-Mannonzuckersäure, d-Gluconsäure und d-Mannonsäure, d-Glucose und d-Mannose, d-Sorbit und d-Mannit nur durch die verschiedene Anordnung der einwerthigen Atome und Atomgruppen an dem Kohlenstoffatom unterscheiden können, das in der d-Glucose und d-Mannose mit der Aldehydogruppe verbunden ist. Denn d-Mannose und d-Glucose liefern dasselbe Osazon (Schema II, s. S. 667). l-Arabinose liefert mit Blausäure und Salzsäure behandelt nebeneinander l-Mannonsäure oder l-Arabinosecarbonsäure und l-Gluconsäure (Schema IV, s. o.). In denselben Beziehungen wie l-Mannonsäure und l-Gluconsäure stehen natürlich ihre Spiegelbildisomeren d-Mannonsäure und d-Gluconsäure miteinander. d-Fructose wird durch Reduction in ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit verwandelt (Schema III, s. o.).

Nimmt man an, d-Sorbit und d-Zuckersäure besässen die Raumformeln 9. oder 10. (S. 666, 667):

9. CH_2OH / $H.\dot{C}^*.OH$ / $H.\dot{C}.OH$ / $H.\dot{C}.OH$ / $HO.\dot{C}.H$ / $\dot{C}H_2OH$

10. CH_2OH / $HO.\dot{C}.H$ / $HO.\dot{C}.H$ / $HO.\dot{C}.H$ / $H.\dot{C}^*.OH$ / $\dot{C}H_2OH$,

dann müsste der d-Mannit, also auch die d-Mannozuckersäure die Raumformeln 7. oder 8. haben:

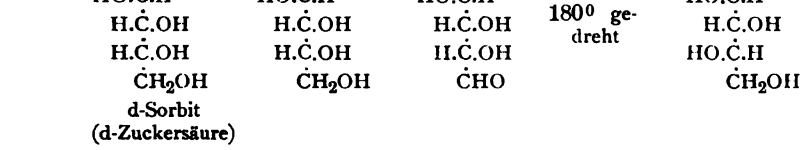
7. CH_2OH / $H.\dot{C}.OH$ / $HO.\dot{C}.H$ / $HO.\dot{C}.H$ / $H.\dot{C}^*.OH$ / $\dot{C}H_2OH$

8. CH_2OH / $H.\dot{C}^*.OH$ / $H.\dot{C}.OH$ / $H.\dot{C}.OH$ / $H.\dot{C}.OH$ / $\dot{C}H_2OH$

Denn nur diese Raumformeln unterscheiden sich von den Raumformeln 9. und 10. ausschliesslich durch die verschiedene Anordnung der Atome und Atomgruppen an den mit Sternchen ausgezeichneten asymmetrischen C-Atomen. Allein die Raumformeln 7 und 8. stellen durch intramolecularen Ausgleich inactive Molecüle dar, können folglich die Configuration von d-Mannit und d-Mannozuckersäure nicht wiedergeben.

Demnach bleiben für d-Sorbit und l-Sorbit, d-Zuckersäure und l-Zuckersäure nur die Raumformeln 5. und 6. übrig, von denen man willkürlich für den d-Sorbit und die d-Zuckersäure die Raumformel 6, für l-Sorbit und l-Zuckersäure die Raumformel 5. festgesetzt hat. „Nachdem das geschehen, hört aber jede weitere Willkür auf; vielmehr sind nun die Formeln für alle optisch activen Verbindungen, welche jemals mit der Zuckersäure experimentell verknüpft worden, festgelegt" (B. 27, 3217). Dem d-Mannit und der d-Mannozuckersäure kommt alsdann die Raumformel 2., dem l-Mannit und l-Mannozuckersäure die Raumformel 1. zu, womit auch die Raumformel 2^1) und 1^1) für d- und l-Mannonsäure gegeben sind (S. 673).

Dem d-Sorbit und der Zuckersäure der Raumformel 6. entsprechen die Aldohexosen 7^1) und 8^1) (S. 666):

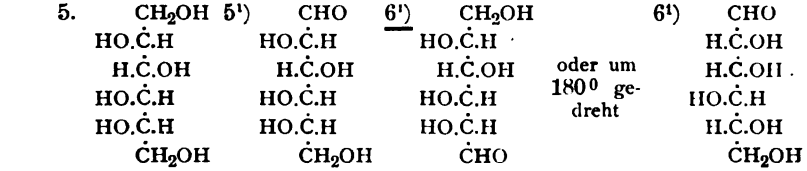


d-Sorbit (d-Zuckersäure)

Um auch an der Formel 8^1) die Aldehydogruppe auf dem oberen Theil des Formelbildes zu haben, müssen wir die Formel $\underline{8^1}$) um 180° drehen, wodurch sie zu Formel 8^1) wird und sich natürlich die Reihenfolge der mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundenen Atomgruppen nicht ändert.

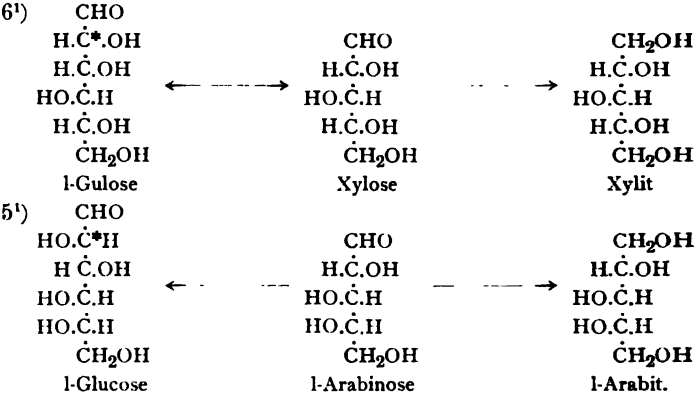
Es handelt sich nunmehr um die Wahl zwischen Formel 7^1) und 8^1) für die d-Glucose und d-Gulose, eine Wahl, die natürlich auch dann getroffen ist, wenn wir die Raumformeln für die beiden Spiegelbildisomeren, also die l-Glucose und die l-Gulose auswählen können und dies ist möglich unter Berücksichtigung der genetischen Beziehung der beiden letzteren Verbindungen zu der l-Arabinose und der Xylose, wie sie Schema IV und V S. 668 darstellen.

Der Formel für l-Zuckersäure 5. entsprechen die Formeln der Aldohexosen 5^1) und $\underline{6^1}$), die letztere geht durch Drehung in 6^1) über:



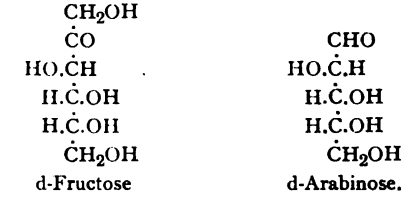
l-Sorbit (l-Zuckersäure)

Berücksichtigt man, dass nach Schema IV S. 668 die l-Glucose aus l-Arabinose und nach Schema V die l-Gulose aus l-Xylose aufgebaut werden kann, so müssen den genannten Pentosen die Raumformeln zukommen, welche man aus der Formel 5^1) und 6^1) erhält durch Weglassung des erst bei dem Aufbau asymmetrisch werdenden C* Atoms:



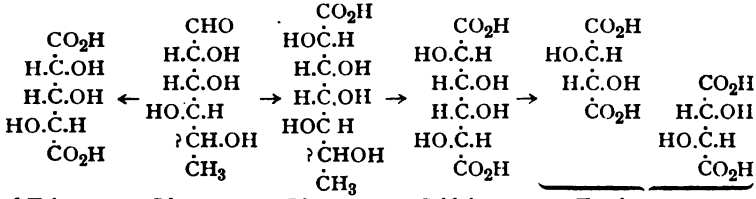
Man sieht sofort, dass die der Formel 6^1) entsprechende Aldopentose bei der Reduction einen durch intramolecularen Ausgleich inactiven Pentit Xylit (S. 637), die der Formel 5^1) entspreohende Pentose einen optisch activen Pentit: l-Arabit (S. 637) ergeben muss. Damit ist nicht nur die Configuration für Xylit und Xylose, l-Arabit und l-Arabinose ermittelt, sondern auch bewiesen, dass der l-Gulose, die aus der Xylose entsteht, die Formel 6^1) und der l-Glucose, die aus der l-Arabinose aufgebaut werden kann, die Raumformel 5^1) zukommt. Der Raumformel 6^1) entspricht als Spiegelbild die Formel 8^1), die daher der d-Gulose zukommt. Der Raumformel 5^1) entspricht die Formel 7^1), die daher der d-Glucose zukommt Daraus folgen für die d- und l-Mannose die Formeln 2^1) und 1^1), die der Thatsache Rechnung tragen, dass d-Glucose und d-Mannose einer- und l-Glucose und l-Mannose andererseits in dasselbe Glucosazon übergehen, d. h. sich nur durch die Configuration an einem asym. C-Atom unterscheiden.

Berücksichtigt man, dass d-Fructose bei der Reduction ein Gemisch von d-Mannit und d-Sorbit, bei der Behandlung mit Phenylhydrazin d-Glucosazon liefert, so kommen ihr und der ihr entsprechenden d-Arabinose die Raumformeln zu:



In ähnlicher Weise lassen sich auch die Configurationen der anderen Ketosen: *Tagatose* und *Sorbose* (S. 660) ableiten.

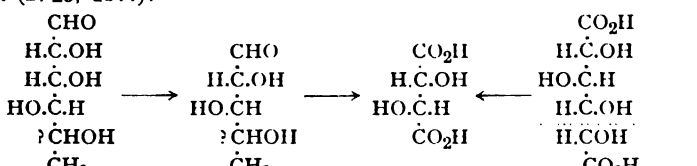
Ableitung der Configuration der d-Weinsäure. Die Configuration der d-Weinsäure folgt nach E. Fischer einmal aus der Entstehung bei der Oxydation der d-Zuckersäure, für welche weiter oben die Configurationsformel festgelegt wurde und in Uebereinstimmung damit aus ihrer Bildung bei der Oxydation der Methyltetrose (S. 620), dem Abbauproduct der Rhamnose. Die Rhamnose gibt bei der Oxydation die l-Trioxyglutarsäure und die aus ihr durch Blausäure-Addition erhaltene α-Rhamnohexonsäure gibt bei der Oxydation Schleimsäure, letztere bei der Oxydation Traubensäure. Unter der Annahme, dass bei der Oxydation der Rhamnohexonsäure die Methylgruppe der Rhamnose abgespalten worden ist, führt das zur folgenden Configurationsformel für Rhamnose:



l-Trioxyglutarsäure — Rhamnose — α-Rhamnosecarbonsäure — Schleimsäure — Traubensäure.

Diese Annahme wird bewiesen durch das Verhalten der stereoisomeren β-Rhamnohexonsäure, die beim Erhitzen der α-Rhamnohexonsäure mit Pyridin auf 140° entsteht. Nach allen Erfahrungen unterscheiden sich die beiden stereoisomeren Rhamnohexonsäuren nur durch die verschiedene Anordnung an dem mit dem Carboxyl unmittelbar verbundenen asymmetrischen C-Atom. Würde bei der Oxydation dies Methyl nicht abgespalten, sondern in Carboxyl verwandelt, so müssten α- und β-Rhamnohexonsäure dieselbe Schleimsäure geben, denn dann würde das mit dem Carboxyl in der α- und β-Rhamnohexonsäure verbundene asymmetrische C-Atom, das die Verschiedenheit beider Säuren bedingt, zu Carboxyl oxydirt. Die β-Rhamnohexonsäure gibt jedoch bei der Oxydation l-Taloschleimsäure, womit die Berechtigung obiger Annahme und damit der Rhamnoseconfiguration bis auf die Anordnung an dem mit dem Methyl verbundenen asymmetrischen C-Atom bewiesen ist.

Die Rhamnose lässt sich nach dem Verfahren von Wohl in Methyltetrose umwandeln, die bei der Oxydation mit Salpetersäure d-Weinsäure liefert, wobei man annehmen darf, dass wie bei der Oxydation der Rhamnose zu l-Trioxyglutarsäure und der α-Rhamnohexonsäure zu Schleimsäure die Methylgruppe abgespalten wird. Damit ist die Configuration der d-Weinsäure festgestellt (B. **29**, 1377):



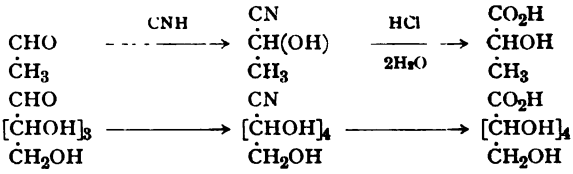
Rhamnose — Methyltetrose — d-Weinsäure — d-Zuckersäure.

4. Hexaketone. Ein Abkömmling eines Hexaketons ist das **Diimidotetraacetylbutan** $(CH_3CO)_2CH.C(NH).C(NH).CH(CO.CH_3)_2$, F. 147° (B. **31**, 2938).

5. Polyoxymonocarbonsäuren.

A. Pentaoxycarbonsäuren.

Die Pentaoxy-monocarbonsäuren entstehen 1. durch weitere Oxydation der ihnen entsprechenden Alkohole und Aldosen mit Chlor- oder Bromwasser (B. **32**, 2273); 2. durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehydosäuren und Dicarbonsäurelactone; 3. synthetisch aus den Aldopentosen (Arabinose, Rhamnose, S. 640, 641), mittelst CNH etc., analog der Synthese von Glycolsäure aus Formaldehyd und Aethylidenmilchsäure aus Aethylaldehyd:



l-Arabinose — l-Gluconsäurenitril — l-Gluconsäure oder l-Arabinosecarbonsäure.

Verhalten: 1. Als γ- und δ-Oxysäuren sind fast alle diese Säuren im freien Zustande wenig beständig und gehen leicht durch Abgabe von Wasser in ihre Lactone (S. 398) über:

$$C_6H_{12}O_7 \xrightarrow{-H_2O} C_6H_{10}O_6.$$

2. Von der grössten Bedeutung für den Aufbau der Aldosen ist die von E. Fischer entdeckte Fähigkeit dieser Lactone, die den Säuren selbst abgeht, sich durch Aufnahme von zwei H-Atomen in die entsprechenden Aldohexosen (S. 647) zu verwandeln:

$$\underset{\text{d-Gluconsäurelacton}}{C_6H_{10}O_6} \xrightarrow{2H} \underset{\text{d-Glucose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

3. Durch Erhitzen mit Phenylhydrazin bilden die Pentaoxycarbonsäuren characteristische krystallinische Phenylhydrazide: $C_5H_{11}O_5.CO.N_2H_2C_6H_5$ (B. **22**, 2728). Beim Kochen mit Alkalien werden diese Hydrazide wieder in ihre Componenten gespalten. Von den Hydrazonen der Aldehyde und Ketone unterscheiden sie sich durch die *rothviolette* Färbung, die sie mit conc. Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchlorid geben.

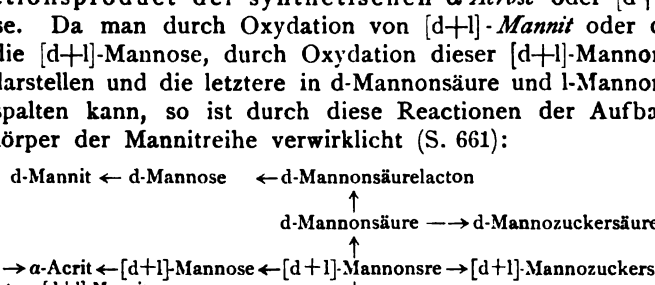
4. Mit Chinolin oder Pyridin auf 130—150° erhitzt, erfahren sie eine geometrische Umlagerung, die sich indessen auf das mit dem Carboxyl verbundene asymmetrische Kohlenstoffatom beschränkt. Die Reaction ist umkehrbar und gibt daher ein Gemisch beider Stereoisomeren (B. **27**, 3193) z. B.

d- und l-Gluconsäure ⟷ d- und l-Mannonsäure
l-Gulonsäure ⟷ l-Idonsäure
d-Galactonsäure ⟷ d-Talonsäure.

5. Durch Erhitzen mit HJ-Säure werden sie in Lactone von γ-Monoxycarbonsäuren umgewandelt (S. 401, 402).

Isomerie. Raumisomere Modificationen der Pentaoxy-n-capronsäure sind der Theorie nach so viele möglich, als Aldohexosen (vgl. S. 665), also 16 optisch active einfache und acht [d+l]Modificationen, die optisch inactiv sind.

Mannonsäure $C_5H_6(OH)_5.CO_2H$. Die syrupösen Säuren: Rechts- oder d-, Links- oder l- und inactive [d+l] Mannonsäure liefern bei der Oxydation d-, l- und [d+l]-*Mannozuckersäure* (S. 678). Beim Eindampfen ihrer Lösungen gehen sie in Lactone über, die durch Reduction: d-, l- und [d+l]-*Mannose* ergeben, welche sich bei weiterer Reduction in d-*Mannit*, l-*Mannit* und [d+l]-*Mannit* umwandeln. [d+l]-Mannit ist identisch mit α-*Acrit*, dem Reductionsproduct der synthetischen α-*Acrose* oder [d+l] Fructose. Da man durch Oxydation von [d+l]-*Mannit* oder α-Acrit die [d+l]-Mannose, durch Oxydation dieser [d+l]-Mannonsäure darstellen und die letztere in d-Mannonsäure und l-Mannonsäure spalten kann, so ist durch diese Reactionen der Aufbau aller Körper der Mannitreihe verwirklicht (S. 661):



d-**Mannonsäurelacton** $C_6H_{10}O_6$, F. 149—153° $[\alpha]_D = +53{,}8°$.
l-**Mannonsäurelacton** F. 140—150° $[\alpha]_D = +54{,}8°$.
[d+l]-**Mannonsäurelacton** $(C_6H_{10}O_6)_2$ F. 149—155°.

d- und l-**Mannonsäurephenylhydrazid**, $C_6H_{11}O_6(N_2H_2.C_6H_5)$, F. 215°. [d+l]-**Mannonsäurephenylhydrazid** schmilzt rasch erhitzt gegen 230°. Durch Kochen mit Barytwasser gehen die Hydrazide in die Säuren über (B. **22**, 3221), eine Reaction, die zur Reinigung der Säuren vortrefflich geeignet ist. d- und l-**Methylenmannonsäurelacton** $C_8H_8O_6(CH_2)$, F. 206° (A. **310**, 181).

Von hervorragender Bedeutung ist ferner die theilweise *Umwandlung der d- und l-Mannonsäure durch Erhitzen mit Chinolin auf* 140° *in d- und l-Gluconsäure*, welche letzteren derselben Behandlung unterworfen, theilweise in d- und l-Mannonsäure übergehen.

Diese Bildungsweise der d- und l-Gluconsäure vermittelt den genetischen Zusammenhang der d- und l-Glucose mit der Mannitreihe und ermöglicht damit den Aufbau des Traubenzuckers (S. 661).

Die Bildung der l-Mannonsäure oder l-Arabinosecarbonsäure aus l-Arabinose mit Blausäure neben l-Gluconsäure bildet einen der Uebergänge, die von den Aldopentosen aus den Aufbau der Aldohexosen gestatten:

l-Arabinose — { → l-Mannonsäure —— → l-Mannonsäurelacton - - → l-Mannose
l Arabinosecarbonsre.
→ l-Gluconsäure ——→ l-Gluconsäurelacton -- → l-Glucose.

Gluconsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$ ist in drei Modificationen bekannt (B. **23**, 801, 2624; **24**, 1840): Rechts- oder d-Gluconsäure, Links- oder l-Gluconsäure und [d+l]-Gluconsäure (Raumformeln vgl. S. 666). 1. Durch Reduction gehen die Lactone dieser drei Säuren in d-Glucose, l-Glucose und [d+l]-Glucose, 2. durch Oxydation in d-Zuckersäure, l-Zuckersäure und [d+l]-Zuckersäure über. 3. Durch Erhitzen mit Chinolin auf 140° gehen sie theilweise in d-, l- und [d+l]-Mannonsäure über (S. 673). Umgekehrt entstehen d- und l- und [d+l]-Gluconsäure aus d- und l- und [d+l]-Mannonsäure bei derselben Behandlung.

Von den Phenylhydraziden $C_6H_{11}O_6(N_2H_2.C_6H_5)$ der drei Säuren schmelzen die d- und die l-Verbindung rasch erhitzt gegen 200°, das [d + l]-Phenylhydrazid schmilzt bei 190°.

d-Gluconsäure, *Dextronsäure, Maltonsäure,* entsteht 1. aus Rohrzucker, Maltose, Dextrin, Stärke und besonders leicht aus d-Glucose (Dextrose) durch Oxydation mit Chlor- oder Bromwasser (B. **17**, 1298); 2. aus d-Mannonsäure s. o. Die syrupöse Säure geht beim Eindampfen oder Stehen theilweise in ihr krystallinisches Lacton $C_6H_{10}O_6$ über, das bei 130—135° schmilzt und mit Natriumamalgam reducirt d-Glucose oder Traubenzucker liefert (B. **23**, 804). Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 3, das Calciumsalz mit 1 Mol. Wasser. Die Säure ist rechtsdrehend und reducirt nicht alkalische Kupferlösung. Ueber die Umwandlung in d-Arabinose durch Oxydation mit H_2O_2 s. S. 640.

Pentacetylgluconsäurenitril $C_5H_6(OC_2H_3O)_5CN$ s. B. **26**, 730. **Dimethylengluconsäure** $C_6H_8O_7(:CH_2)_2$, F. 220°, aus d-Gluconsäure und Formaldehyd (A. **292**, 31; **310**, 181).

l-*Gluconsäure* entsteht 1. aus l-Mannonsäure (S. 673) und 2. neben l-Mannonsäure aus l-Arabinose mit Blausäure.

[d + l]-*Gluconsäure* entsteht aus gleichen Theilen d- und l-Gluconsäure. Ihr schwer lösliches Kalksalz (+ H_2O) bildet sich ähnlich wie traubensaures Calcium beim Vermischen der Lösungen von gleichviel d- und l-gluconsaurem Calcium.

Gulonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt, welche durch Oxydation in d-, l- und [d + l]-*Zuckersäure* (S. 678) übergehen. Ihre Lactone liefern bei der Reduction d-, l- und [d + l]-*Gulose* (S. 658). d-*Gulonsäure* entsteht sowohl aus Glucuronsäure (S. 677), als auch aus d-Zucker-

säure durch Reduction. **Lacton**, F. 181°, gibt durch Oxydation mit H_2O_2 und Ferriacetat d-Xylose (S. 640). **Phenylhydrazid**, F. 148° (B. **24**, 526). *l-Gulonsäure, Xylosecarbonsäure* entsteht aus l-Xylose (S. 640) durch CNH, eine Reaction, welche ebenfalls (S. 670) die Aldopentosen mit den Aldohexosen verknüpft, daneben bildet sich l-Idonsäure, die beim Erhitzen mit Pyridin zum Theil in l-Gulonsäure übergeht. **l-Gulonsäurelacton**, F. 185°, gibt durch Oxydation mit H_2O_2 l-Xylose (S. 640). **Phenylhydrazid**, F. 147—149° (B. **23**, 2628; **24**, 528). [d + l]-*Gulonsäure* geht leicht in das Lacton über, das sich beim Krystallisiren in d- und l-Gulonsäurelacton spaltet. [d + l]-Gulonsaures Calcium ist schwerer löslich als d- und l-gulonsaures Calcium. **[d + l]-Gulonsäure-phenylhydrazid**, F. 153—155° (B. **25**, 1025).

l-Idonsäure entsteht neben l-Gulonsäure (s. o.) aus Xylose und wird mittelst des Brucinsalzes aus der Mutterlauge des l-Gulonsäurelactons abgeschieden. Mit Pyridin auf 140° erhitzt, geht sie zum Theil in l-Gulonsäure über und umgekehrt. Durch Reduction gibt sie l-Idose (S. 658). d-**Idonsäure** aus d-Gulonsäure mit Pyridin, gibt durch Reduction d-Idose (B. **28**, 1975).

Galactonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$ ist in drei Modificationen bekannt. [d + l]-*Galactonsäure* wird durch Reduction des Schleimsäureaethylesters und des Schleimsäurelactons erhalten. **[d + l]-Lacton**, F. 122—125°. **Phenylhydrazid**, F. 205°. Mittelst des Strychninsalzes ist diese Säure spaltbar in das in Alkohol leichter lösliche l-Salz und das schwerer lösliche d-Salz (B. **25**, 1256). l-*Galactonsäure* gleicht ausserordentlich der schon länger bekannten:

d-Galactonsäure, *Lactonsäure* $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, welche durch Oxydation von Milchzucker, d-Galactose und arabischem Gummi mit Bromwasser, sowie auch aus d-Lyxosecyanhydrin durch Verseifung neben d-Talonsäure (B. **88**, 2146) entsteht. Sie lässt sich in d-Talonsäure umwandeln und aus dieser darstellen s. u. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht sie in Schleimsäure (S. 679) über. Sie krystallisirt und liefert bei 100° **d-Galactonsäurelacton** $C_6H_{10}O_6$, F. 90—92°, das sich mit Krystallwasser verbindet zu $C_6H_{10}O_6 + H_2O$, F. 64° (A. **271**, 83); mit Acetylchlorid entsteht: **Triacetylgalactonsäurelactonchlorhydrin** $C_6H_6O_2(OCOCH_3)_3Cl$, F. 98° (B. **35**, 943). Durch Reduction liefert das Lacton d-Galactose (S. 658). **Calciumsalz** $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. **Phenylhydrazid**, F. 200—205°. **Amid**, F. 172°. **Anilid**, F. 210° (B. **28**, R. 606) **Dimethylengalactonsäure** $C_5H_7O_5(CH_2)_2COOH$, F. 136° (A. **310**, 181). **Pentacetyl-d-galactonsäurenitril**, Kp. 135°, aus d-Galactoseoxim und Essigsäureanhydrid, gibt mit Ag_2O und Ammoniak die Acetamidverbindung der Lyxose S. 640.

d-Talonsäure $CH_2OH[CHOH]_4CO_2H$, bildet sich aus d-Galactonsäure beim Erhitzen mit Pyridin oder Chinolin auf 140—150° neben Oxymethylbrenzschleimsäure. Umgekehrt entsteht d-Galactonsäure aus d-Talonsäure bei derselben Behandlung (B. **27**, 1526). Durch Reduction liefert sie d-Talose (S. 658).

Chitonsäure entsteht, indem man HCl-Glucosamin (S. 657) mit NO_2Ag in Chitose verwandelt und dieses nicht isolirte Zwischenproduct mit Bromwasser (B. **27**, 140) oxydirt.

α-Rhamnosecarbonsäure $CH_3[CHOH]_5.CO_2H$, entsteht aus Rhamnose (Isodulcit, S. 641) mit CNH u. s. w. **Lacton** $C_7H_{12}O_6$, F. 162—168° (B. **21**, 2173). **Phenylhydrazid** $C_7H_{13}O_6.N_2H_2.C_6H_5$, schmilzt gegen 210° (B. **22**, 2733). Durch Erhitzen mit HJ-Säure und Phosphor wird die Säure zu normaler Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$ reducirt. Durch Natriumamalgam wird das Lacton in *Methylhexose* (S. 658) verwandelt (B. **23**, 936). Durch Oxydation geht sie in Schleimsäure über (B. **27**, 384). Mit Pyridin auf 150—155° erhitzt, wird sie theilweise in *β-Rhamnosecarbonsäure* umgewandelt, deren **Lacton** bei 134 bis

138° und deren **Phenylhydrazid** bei 170° schmilzt. Durch Oxydation wird die β-Säure in l-Taloschleimsäure (S. 680) übergeführt.

B. Aldohexosecarbonsäuren, Hexaoxymonocarbonsäuren.

Derartige Säuren sind durch Addition von Blausäure und Verseifen der Nitrile mit HCl Säure aus d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose und d-Fructose erhalten worden.

1. **Mannoheptonsäure** ist in drei Modificationen bekannt.

d-**Mannosecarbonsäure**, d-*Mannoheptonsäure* $CH_2OH[CHOH]_5CO_2H$, aus d-Mannose (A. **272**, 197). **Phenylhydrazid**, F. 220°. **Lacton** 148—150° wird mit Natriumamalgam zu d-Mannoheptose und diese zu Perseït reducirt, während mit HJ-Säure Heptolacton und n-Heptylsäure gebildet werden (B. **22**, 370; **23**, 936, 2226). Durch Oxydation geht die Säure in l-Pentoxypimelinsäure über (A. **272**, 194). l-*Mannosecarbonsäure* aus l-Mannose, **Phenylhydrazid** schmilzt gegen 220°, **Lacton**, F. 153—154°. [d + l]-**Mannosecarbonsäure** entsteht aus d- und l-Manosecarbonsäure, sowie aus [d + l]-Mannose (A. **272**, 184).

2. α, d-**Glucosecarbonsre**, α, d-*Glucoheptonsre* $CH_2OH[CHOH]_5CO_2H$, entsteht 1. aus d-Glucose neben der β-Säure (s. w. u.), 2. aus der β-Säure durch Erhitzen mit Pyridin auf 140°, 3. bei der Hydrolyse von Lactose- und Maltosecarbonsäure (S. 685, 686) (A. **272**, 200). Ihr **Lacton** schmilzt bei 140—145°, wird durch Natriumamalgam zu d-Glucoheptose, durch HJ-Säure zu Heptolacton (S. 402) und n-Heptylsäure (S. 287) reducirt. **Dimethylen-α-glucoheptonsrelacton** $C_7H_8(CH_2)_2O_7$ F. 250°. Die Säure liefert bei der Oxydation inactive Pentoxypimelinsäure (S. 680). Das α,d-**Phenylhydrazid** schmilzt bei 171° (B. **19**, 1916; **23**, 936; Raumformel A. **270**, 65). β,d-*Glucosecarbonsäure* entsteht neben der α-Säure aus Glucose. **Phenylhydrazid**, F. 151°. Ihr **Lacton** schmilzt bei 151° und liefert durch Reduction β-d-Glucoheptose (S. 660). **Dimethylen-β-glucoheptonsrelacton**, F. 230° (A. **299**, 328; **310**, 181).

α, d-**Galactosecarbonsäure** *α-Galaheptonsäure*, $CH_2OH[CHOH]_5CO_2H$, F. 145°, entsteht aus d-Galactose neben **β-Galaheptonsäure**. **α-Lacton** schmilzt bei 150° und wird durch Natriumamalgam in α-Galaheptose (S. 660) verwandelt. Die Säure geht durch Oxydation in Carboxyl-d-galactonsäure (S. 680 über (A. **288**, 39).

d-**Fructosecarbonsäure** $CH_2OH[CHOH]_3.C(OH)(CO_2H).CH_2OH$, entsteht aus Fructose oder Laevulose mit Blausäure und liefert bei der Oxydation Tetrahydroxylbutantricarbonsäure. Ihr Lacton schmilzt bei 130° und liefert bei Reduction mit Natriumamalgam zwei Aldoheptosen mit verzweigter C-Kette (B. **23**, 937). Durch Reduction mit HJ-Säure entsteht Heptolacton und weiter Heptylsäure $C_7H_{14}O_2$, die mit der Methyl-normalbutylessigsäure (S. 287) identisch ist. Es ergibt sich hieraus, dass die *Laevulose einen Ketonalkohol* darstellt (Kiliani, B. **19**, 1914; **23**, 451; **24**, 348).

C. Aldoheptosecarbonsäuren, Heptaoxycarbonsäuren.

d-**Mannooctonsäure** $CH_2OH[CHOH]_6CO_2H$, aus d-Mannoheptose (S. 660). Ihr **Hydrazid** schmilzt bei 243°, ihr **Lacton** gegen 168°, reagirt neutral, schmeckt süss und liefert durch Reduction d-Mannooctose (S. 660). α- und β-**Glucooctonsäurelacton**, F. 145° und 186° (A. **270**, 93). **α-Galaoctonsäurelacton** F. 220—222° aus α-Galaheptose (A. **288**, 149).

D. Aldooctosecarbonsäuren, Octooxycarbonsäuren.

d-**Mannononononsäure** $CH_2OH[CHOH]_7CO_2H$, aus d-Mannooctose (S. 660). Ihr **Hydrazid** schmilzt bei 254°, ihr **Lacton** bei 176° und gibt durch Reduction d-Mannononose (S. 660).

6. Tetraoxy- und Pentaoxyaldehydosäuren.

d-**Glucuronsäure** $CHO[CHOH]_4CO_2H$. Sie entsteht aus Euxanthinsäure (Bd. II) beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Verschiedene Glucosidartige Verbindungen der Glucuronsäure mit Campher, Borneol, Chloral, Butylchloral, Phenol und anderen Körpern (B. **19**, 2919; R. 762) finden sich im Harn nach der Einführung dieser letzteren Körper in den Organismus. Hierbei vereinigen sich die genannten Substanzen mit der Aldehydogruppe des Traubenzuckers, dessen primäre Alkoholgruppe alsdann oxydirt wird. Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden sie gespalten. Die Glucuronsäure bildet einen Syrup, der leicht in das süss schmeckende Lacton $C_6H_8O_6$, F. 175°, übergeht; Derivate desselben siehe B. **33**, 3315. Durch Bromwasser wird die Glucuronsäure zu Zuckersäure oxydirt; umgekehrt entsteht sie durch Reduction von Zuckersäure (B. **23**, 937) und geht durch weitere Reduction in d-Gluconsäure (S. 674) über (B. **24**, 525). In der Campherglucuronsäure und der Euxanthinsäure ist die Aldehydogruppe der Säure festgelegt. Ueber künstliche Synthese der Euxanthinsäure und ähnlicher *gepaarter* Glucuronsäuren s. Ch. Zt. 1902, 941. **Urochloralsäure** $C_7H_{11}Cl_3O_7$, F. 142°, spaltet sich unter Wasseraufnahme beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure in Glucuronsäure und Trichloraethylalkohol (S. 140). **Urobutylchloralsäure** $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$ zerfällt ähnlich der Urochloralsäure in Glucuronsäure und $\alpha\alpha\beta$-Trichlorbutylalkohol (S. 141).

Aldehydogalactonsäure $COH[CHOH]_5CO_2H$, entsteht aus d-Galactosecarbonsäure und geht in Carboxygalactonsäure (S. 680) über.

7. Monoketotetraoxycarbonsäuren: Oxygluconsäure

$$HO.CH_2.CO.\overset{\overset{H}{\cdot\cdot}}{\underset{\underset{OH}{\cdot}}{C}}\text{—}\overset{\overset{OH}{\cdot}}{\underset{\underset{H}{\cdot}}{C}}\text{—}\overset{\overset{H}{\cdot}}{\underset{\underset{OH}{\cdot}}{C}}.CO_2H$$

entsteht aus gluconsaurem Calcium durch Oxydation, neben d-Arabinose (S. 640), und durch Bacteriengährung (B. **32**, 2269).

8. Polyoxydicarbonsäuren.

A. Tetraoxydicarbonsäuren.

Tetraoxydicarbonsäuren entstehen durch Oxydation verschiedener Kohlenhydrate mit Salpetersäure und werden auch leicht aus den entsprechenden Monocarbonsäuren durch Oxydation mit Salpetersäure gebildet. Die wichtigsten sind die Mannozuckersäuren, die Zuckersäuren und die Schleimsäuren. Mannozuckersäuren entstehen aus Mannonsäuren (S. 673), Zuckersäuren aus Gluconsäuren (S. 674), Schleimsäure aus Galactonsäure (S. 675).

Durch vorsichtige Reduction lassen sich ihre Lactone in Aldehydotetraoxycarbonsäuren und Pentaoxymonocarbonsäuren verwandeln. Bei durchgreifender Reduction mit Jodwasserstoff liefern

die oben genannten Säuren n-Adipinsäure (S. 532), sie sind daher als raumisomere Tetraoxyadipinsäuren aufzufassen, von denen die Theorie 10 einfache und 4 Doppelformen voraussehen lässt, wie von den n-Hexiten (S. 665). Durch Erhitzen mit HCl-Säure oder HBr-Säure liefern sämmtliche Tetraoxyadipinsäuren mehr oder weniger leicht Dehydroschleimsäure (B. **24**, 2140).

1. **Mannozuckersäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformel S. 665), die aus den Salzen abgeschieden, in Dilactone übergehen und durch Oxydation der drei Mannonsäuren (S. 673) durch Salpetersäure erhalten werden.

[d + l]-*Mannozuckersäurelacton* $C_6H_6O_6$, schmilzt u. Zers. bei 190°, es entsteht durch Vereinigung von d- und l-Mannozuckersäurelacton und aus [d + l]-Mannonsäurelacton. **Diamid**, F. 183—185°. **Dihydrazid**, F. 220—225° (B. **24**, 545). d-*Mannozuckersäurelacton* $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei unt. Zers. bei 180—192°. Es entsteht durch Oxydation von d-Mannit, d-Mannose, und d-Mannonsäure mit Salpetersäure. **Diamid**, F. 189°. **Dihydrazid**, F. 212° (B. **24**, 544). l-*Mannozuckersäurelacton*, *Metazuckersäure* $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, F. 68°, wasserfrei F. 180°, entsteht durch Oxydation von l-Mannonsäure- oder l-Arabinosecarbonsäurelacton (B. **20**, 341, 2713). **Diamid**, F. 189 bis 190°. **Dihydrazid**, F. 212—213°. **Diacetyl-l-mannozuckersäurelacton**, F. 155° (B. **21**, 1422; **22**, 525; **24**, 541).

2. d- und l-**Idozuckersäure** sind Syrupe, welche durch Oxydation der entsprechenden Idonsäuren (S. 675) gewonnen werden. (Raumformeln s. S. 666.)

3. **Zuckersäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$, ist in drei Modificationen bekannt (Raumformeln S. 666), von denen die d-Zuckersäure die gewöhnliche Zuckersäure ist.

[d + l]-*Zuckersäure* entsteht aus [d + l]-Gluconsäure durch Oxydation. Ihr Monokaliumsalz bildet sich beim Vermischen der Lösungen gleichgrosser Mengen d- und l-Salz. **Dihydrazid**, F. 210° (B. **23**, 2622).

Die *gew.* oder d-*Zuckersäure* entsteht aus Rohrzucker (B. **21**, R. 472), d-Glucose oder Traubenzucker, d-Gluconsäure und d-Gluconsäurelacton (B. **24**, 521) und vielen Kohlenhydraten durch Oxydation mit Salpetersäure, ferner aus Glucuronsäure mit Bromwasser (S. 677).

Sie bildet eine zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Masse, die rechts dreht und allmählich zu einem Krystallbrei der Lactonsäure $C_6H_8O_7$, F. 130—132°, erstarrt. Durch Reduction mit Natriumamalgam geht sie in Glucuronsäure, mit HJ-Säure in n-Adipinsäure über. Durch Oxydation liefert die d-Zuckersäure: Oxalsäure und d-*Weinsäure* (B. **27**, 396).

Salze. **Monokaliumsalz** $C_6H_9O_8K$ und **Ammoniumsalz** $C_6H_9O_8(NH_4)$, sind in kaltem Wasser schwer löslich. **Diaethylester**, krystallinisch. **Tetraacetyldiaethylester**, F. 61°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die freie

Zuckersäure entsteht das Lacton der Diacetyl-zuckersäure $C_6H_4(O.C_2H_3O)_2O_4$, das bei 188° schmilzt. **Monomethylenzuckersäure** (A. **292**, 40). Diamid, weisses Pulver. Dihydrazid, schmilzt bei 210° unter Zers. (B. **21**, 186).

l-*Zuckersäure* entsteht aus l-Gluconsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist der d-Zuckersäure ganz ähnlich, aber linksdrehend und bildet ein Dihydrazid, das bei 214° schmilzt.

4. Schleimsäure $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$, *Acidum mucicum* entspricht in der Constitution dem Dulcit und besitzt von den beiden theoretisch denkbaren durch intramolecularen Ausgleich optisch inactiven Modificationen der n-Tetraoxyadipinsäure die Raumformel Nr. 7 (S. 666), wie aus ihrer Oxydation zu Traubensäure und aus ihrer Bildung durch Oxydation von α-Rhamnosecarbonsäure (S. 675) folgt (B. **27**, 396).

Die Schleimsäure entsteht ferner durch Oxydation von Dulcit, Milchzucker (Darstellung: A. **227**, 224), d- und l-Galactose, d- und l-Galactonsäure, sowie fast aller Gummiarten.

Sie bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei 210° unter Zersetzung schmilzt und in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich ist. Durch Kochen mit Wasser geht die Schleimsäure in eine leicht lösliche Lactonsäure $C_6H_8O_7$ über, die früher als *Paraschleimsäure* bezeichnet wurde und der d-Zuckerlactonsäure (S. 678) entspricht (B. **24**, 2141). Durch Reduction geht diese Schleimlactonsäure in [d+l]-Galactonsäure (S. 675) über (B. **25**, 1247). Durch Erhitzen mit Pyridin auf 140° liefert die Schleimsäure die *Alloschleimsäure*, aus der sie unter denselben Bedingungen entsteht.

Sehr bemerkenswerth ist die leichte Umwandlung der Schleimsäure in Furfuranderivate. Beim Erhitzen mit rauchender HCl oder HBr Säure bildet sie eine Furfurandicarbonsäure, die *Dehydroschleimsäure* (B. **32**, 1221; C. 1902 I, 112):

$$\begin{matrix}CH(OH).CH(OH).CO_2H\\ CH(OH).CH(OH).CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH{=}C\\ CH{=}C\end{matrix}\!>\!O\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix} + 3H_2O.$$

Beim Erhitzen der Schleimsäure für sich entsteht durch weitere Abspaltung von CO_2 eine Furfuranmonocarbonsäure, die *Brenzschleimsäure:*

$$C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_3O.CO_2H + 3H_2O + CO_2.$$

Beim Erhitzen mit Schwefelbaryum entsteht in analoger Weise α-Thiophencarbonsäure (B. **18**, 457).

Beim Erhitzen ihres Diammoniumsalzes entsteht Pyrrol:

$$C_6H_8(NH_4)_2O_8 = C_4H_4NH + NH_3 + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Salze und Ester. Das Dikalium- und Diammoniumsalz krystallisiren gut und sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich; die primären Salze lösen sich leicht. Das Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_8$ ist unlöslich. **Diethyl-**

ester, F. 158°. **Tetracetyldiaethylester,** F. 177° (B. **21**, R. 186) mit Essigsäureanhydrid und SO_4H_2 (C. 1898 II, 963). Ueber Einwirkung von PCl_5 auf Schleimsäure s. Muconsäure S. 550.

5. **Alloschleimsäure** $C_6H_{10}O_8$, schmilzt bei 166—171°, ist optisch inactiv und leichter löslich als Schleimsäure, aus der sie beim Erhitzen mit Pyridin entsteht und in die sie übergeht (vgl. Schleimsäure) (B. **24**, 2136).

6. **Taloschleimsäure** $CO_2H[CHOH]_4CO_2H$ ist in zwei raumisomeren Modificationen (S. 667) bekannt: d-*Taloschleimsäure* schmilzt gegen 158° unt. Zers. und entsteht durch Oxydation von d-Talonsäure (B. **24**, 3625). l-*Taloschleimsäure* wird durch Oxydation von β-Rhamnosecarbonsäure (S. 675) bereitet (B. **27**, 384).

7. **Isozuckersäure** $CO_2H.CH.CHOH.CHOH.CHCO_2H$, F. 185°, $[\alpha]_D = +46{,}1°$, entsteht aus HCl-Glucosamin (S. 657) durch Oxydation mit Salpetersäure (B. **19**, 1258). Die Isozuckersäure selbst und einige ihrer Derivate sind als Tetrahydrofurfuranabkömmlinge aufzufassen, wie dies die Constitutionsformel der Isozuckersäure zum Ausdruck bringt. Andere Abkömmlinge sind auf die Isozuckersäure $+ H_2O$, also auf Tetraoxyadipinsäure zu beziehen und werden als Derivate der Norisozuckersäure bezeichnet, z. B. **Norisozuckersäurediaethylester** $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$, F. 73°, geht im Exsiccator in **Isozuckersäurediaethylester** $C_6H_6O_7(C_2H_5)_2$, F. 101°, über. **Diacetylisozuckersäureester,** F. 49° (B. **27**, 118).

B. **Pentaoxydicarbonsäuren.**

Pentaoxypimelinsäure, *Heptanpentoldisäure* $CO_2H[CHOH]_5CO_2H$ entsteht aus der Glucosecarbonsäure (S. 676) durch Oxydation mit Salpetersäure. Das Lacton ist krystallinisch und schmilzt bei 143° (B. **19**, 1917).

α-Carboxylgalactonsäure, α-*Galaheptanpentoldisäure* $CO_2H[CHOH]_5CO_2H$ entsteht aus α-d-Galactosecarbonsäure durch Oxydation mit Salpetersäure, ist in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt in Tafeln und schmilzt bei 171° unt. Zers. **β-Galaheptanpentoldisäure** Syrup, aus β-Galaheptonsäure mit Salpetersäure (A. **288**, 155).

9. **Tetraketondicarbonsäuren. Acetonylacetondioxalester** $COOC_2H_5.COCH_2COCH_2CH_2COCH_2COCOOC_2H_5$, F. 101°, aus Acetonylaceton (S 376). Oxalester und Natrium in aetherischer Lösung, liefert mit Hydrazin ein Dilactazam, den *Aethandipyrazylcarbonsäureester* (B. **33**, 1220).

Ein Abkömmling einer Tetraketonsäure ist auch der sym. α,α_1-Diacetyl-β,β_1-diimidoadipinsäureester, s. Acetessigester S. 441.

10. **Oxyketontetracarbonsäuren: Oxalcitronensäurelactonaethylester** $CO_2R\ CO_2R\ CO_2R$
$CH{-}C{-}CH_2$, Kp.$_{30}$ 210°, entsteht aus Oxalessigester durch Aldol-
$CO.COO$
condensation und Lactonbildung (A. **295**, 347).

11. **Diketotetracarbonsäuren: Dioxalbernsteinsäureaethylester** $CO_2R.CO.CH.CO_2R$
$CO_2R.CO.CH.CO_2R$ entsteht durch Condensation von Bernsteinsäureester und Oxalester mit Natriumaethylat. Bei der Destillation unter stark vermindertem Druck geht er unter CO-Abspaltung in Aethantetracarbonsäureester über. Aus seiner Dinatriumverbindung mit SO_4H_2 abgeschieden gibt er **Dioxalbernsteinsäurelactonaethylester** $CO_2RC{:}C(CO_2R).CH.COCO_2R'$ F. 89° (A. **285**, 11).

Diimidooxalyldimalonsäureester vgl. Malonsäureester S. 514.

12. **Hexacarbonsäuren: Aethanhexacarbonsäure** $(CO_2H)_3C.C(CO_2H)_3$ ist nicht bekannt; Derivate dieser Säure sind vielleicht die durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Brom auf Na-Malonester und Na-Cyanessigester entstehenden Körper z. B. $\begin{matrix}(CO_2R)_2C.CS\\(CO_2R)_2C.CS\end{matrix}>S$: Dithiotetrahydrothiophentetracarbonsäureester (B. **34**, 1043).

Pentan-$\alpha\alpha,\gamma\gamma,\varepsilon\varepsilon$-hexacarbonsäureester $(CO_2R)_2CH.CH_2.C(CO_2R)_2.CH_2.CH(CO_2R)_2$, F. 54°, Kp.$_{15}$ 255°, wird durch Condensation von 2 Mol. Formaldehyd und 3 Mol. Malonester mittelst Diaethylamin erhalten; sein Di-Natriumsalz gibt mit Brom ein Pentamethylenderivat (C. 1900 I, 802). — Ueber einen isomeren Pentanhexacarbonsäureester $CH_2[C(CO_2R)_2.CH_2CO_2R]_2$ s. C. 1902 II, 733.

Heptanhexacarbonsäure: Abkömmling einer derartigen Säure ist der Trimethylendicyanbernsteinsäureester $\begin{matrix}CO_2C_2H_5CH_2\\CO_2C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}CN\\CH_2.CH_2.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CN\\CH_2.CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, F. 69°, Kp.$_7$ 215°, das Product der Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natriumbernsteinsäureester (C. 1897 II, 520; 1899 I, 826).

Anhang. **Höhere Polycarbonsäureaethylester** wurden aus Natriumpropanpentacarbonsäureester mit Chlormalonsäureester und Chlorpropanpentacarbonsäureester erhalten: **Butanheptacarbonsäureester** $C_4H_3(CO_2C_2H_5)_7$, Kp.$_{130}$ 280—285°, **Hexandekacarbonsäureester** $C_6H_4(CO_2C_2H_5)_{10}$, gelbliches Oel. **Octantesserakaidekacarbonsäureester** $C_8H_4(CO_2C_2H_5)_{14}$, der höchste bekannte Carbonsäureester entsteht aus Natriumbutanheptacarbonsäureester mit Chlorbutanheptacarbonsäureester und bildet ein dickes Oel (B. **21**, 2111).

Kohlenhydrate.[1])

Als Kohlenhydrate bezeichnet man eine Anzahl in der Natur weit verbreiteter Verbindungen, welche die natürlichen Zuckerarten und ihnen verwandte Körper umfassten, sechs oder ein Multiplum von 6 Kohlenstoffatomen enthielten und in denen das Verhältniss der Wasserstoff- und Sauerstoffatome dasselbe war wie im Wasser.

Die meisten Kohlenhydrate entstehen in den Pflanzen, aber auch im thierischen Organismus bilden sich Kohlenhydrate. Dem Pflanzenreich entstammende Kohlenhydrate finden die mannigfaltigste Verwendung.

Kohlenhydrate dienen zur Bereitung alkoholischer Getränke (S. 135, 137). Zuckerarten, besonders der Rohrzucker bilden die Würze für zahllose Speisen. Die Stärke macht einen Hauptbestandtheil des Getreidemehls verschiedener Herkunft aus, aus dem das Brot, das wichtigste Nahrungsmittel, bereitet wird. Sie findet sich in den Hülsenfrüchten und Kartoffeln angehäuft. Die ihr verwandte Cellulose ist der Hauptbestandtheil des Holzes und dient zur Herstellung von Papier und von Sprengmitteln. Im

[1]) »Kohlenhydrate« von B. Tollens. »Die Chemie der Zuckerarten« von E. O. von Lippmann, II. Aufl. 1895. »Die Chemie der Kohlehydrate und ihre Bedeutung für die Physiologie« von E. Fischer, 1894.

Verein mit den Eiweisskörpern sind die Kohlenhydrate die für den Menschen werthvollsten Kohlenstoffverbindungen.

Man theilt die Kohlenhydrate nach der Moleculargrösse ein in:

Monosen oder Monosaccharide,
Saccharobiosen, Disaccharide,
Saccharotriosen, Trisaccharide,
Polysaccharide.

Die Monosaccharide, zu denen der Traubenzucker und Fruchtzucker gehören, sind bereits früher, als die ersten Oxydationsproducte der sechssäurigen Alkohole, im Anschluss an die letzteren abgehandelt worden (S. 647).

Fast alle natürlich vorkommenden Kohlenhydrate sind optisch activ, indem ihre Lösungen die Polarisationsebene ablenken (S. 67). Das specif. Drehungsvermögen ist nicht nur durch die Temperatur und Concentration der Lösungen, sondern häufig auch durch die Anwesenheit inactiver Substanzen beeinflusst (B. 21, 2588, 2599). Einige Substanzen zeigen ferner die Erscheinung der Birotation und Semirotation (S. 655). Der Eintritt der constanten Rotation wird meist durch kurzes Erhitzen der Lösungen erreicht. Die Bestimmung des Drehungsvermögens der Kohlenhydrate mittelst des Saccharimeters dient zur Bestimmung ihrer Reinheit oder zur Ermittelung ihres Gehaltes in Lösungen: *optische Zuckerprobe*, *Saccharimetrie* (S. 684).

A. Disaccharide, Saccharobiosen.

Disaccharide, aus 2 Molecülen der Glucosen oder Monosen bestehend (S. 647) und daher auch Biosen genannt, sind bisher nur von den Hexosen $C_6H_{12}O_6$ bekannt. Sie besitzen demnach die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ und zerfallen unter Aufnahme von Wasser in zwei Molecüle der Hexosen:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6,$$

eine Reaction, die man als hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse bezeichnet und der auch die höheren Kohlenhydrate fähig sind.

Ihrer Constitution nach stellen die Disaccharide aetherartige Anhydride der Hexosen dar, indem die Bindung entweder durch die Alkohol- oder die Aldehydo- oder Ketogruppe vermittelt wird. Milchzucker und Maltose enthalten noch die Aldosegruppe CH(OH).CHO, da sie Fehling'sche Lösung beim Kochen reduciren, mit Phenylhydrazin Osazone bilden und durch Oxydation mit Bromwasser einbasische Säuren $C_{12}H_{22}O_{12}$, Lacto-

und Maltobionsäure (S. 685, 686) geben (B. **21**, 2633; **22**, 361). Im Rohrzucker dagegen, der nicht reducirt und kein Osazon bildet, scheinen beiderseits die reducirenden Gruppen des Trauben- und Fruchtzuckers gebunden zu sein. Die Osazone einiger dieser Zucker spalten mit Alkalien behandelt Glyoxalosazon ab (B. **29**, R. 991).

Die Hydrolyse der Saccharobiosen wurde bereits bei der *geistigen Gährung* (S. 134) eingehend besprochen; sie wird bewirkt durch ungeformte Fermente oder Enzyme, wie *Diastase* (S. 704) und *Synaptase* oder *Emulsin*, das in süssen und bitteren Mandeln enthalten ist.

Aehnlich wirkt das lösliche Ferment des Speichels: *Ptyalin*, des Bauchspeichels: *Pankreasdiastase* und anderer thierischer Secrete, sowie das *Invertin*, das die rechtsdrehende Rohrzuckerlösung in eine linksdrehende *Invertzucker*lösung umwandelt (S. 135).

Aehnlich den Enzymen können auch verdünnte Säuren die Hydrolyse der Di- und Polysaccharide bewirken, z. B. die Inversion des Rohrzuckers. Die Schnelligkeit der Reaction steht nach Ostwald in genauer Beziehung zu der Affinitätsgrösse der Säuren (J. pr. Ch. [2] **31**, 307). Auch einige anorganische Salze vermögen den Rohrzucker zu invertiren (B. **29**, R. 950), ferner Glycerin (B. **27**, R. 574).

Bei längerem oder zu starkem Erhitzen mit Säuren findet eine Reversion statt, indem die Glucosen, namentlich Fructose, eine rückläufige Condensation zu dextrinähnlichen Substanzen erleiden (B. **23**, 2094).

Rohrzucker, *Saccharose*, *Saccharobiose* $C_{12}H_{22}O_{11}$, der wichtigste Zucker, findet sich im Safte vieler Pflanzen, namentlich im Zuckerrohr, *Saccharum officinarum* (20 pct. des Saftes), in einigen Ahornarten, in der Zuckerhirse *Sorghum saccharatum*, in den Runkelrüben *Beta maritima* (10–20 pct.), aus denen er fabrikmässig dargestellt wird, und in vielen Pflanzensamen (B. **27**, 62).

Während die Hexosen hauptsächlich in den Früchten vorkommen, ist der Rohrzucker meist im Stamme der Pflanzen enthalten. Uebrigens findet sich im Zuckerrohr neben Rohrzucker Laevulose und Dextrose, deren Gehalt beim Reifen abnimmt (C. 1897 II, 189).

Geschichte. Die Gewinnung des Rohrzuckers aus Zuckerrohr geht bis in die ältesten Zeiten zurück. Im Mittelalter gehörte der Rohrzucker in Deutschland noch zu den Seltenheiten, erst nach der Entdeckung Amerikas wurde er allmählich als Versüssungsmittel eingeführt. 1747 fand Marggraf[1]) in Berlin den Rohrzucker in der Zuckerrübe auf und seine Beobachtungen bildeten die Grundlage der Rübenzucker-Industrie. 1801 errichtete Achard

[1]) Ein Jahrhundert chemischer Forschung unter dem Schirme der Hohenzollern von A. W. Hofmann, 1881.

auf dem Gute Cunern in Schlesien die erste Runkelrübenzuckerfabrik. Die von Napoleon I. verhängte Continentalsperre förderte die Entwickelung der jungen Industrie, die im Laufe der letzten 50 Jahre eine immer sich steigernde Bedeutung als landwirthschaftliches Gewerbe für Deutschland gewann, das mehr als $^1/_3$ des sämmtlichen auf der Erde gewonnenen Zuckers hervorbringt. 1900/1901 verarbeiteten in Deutschland 395 Fabriken 13 252 911 Tonnen Rüben, die 1 970 000 Tonnen Zucker lieferten. Die gesammte Zuckerproduction der Welt belief sich im Jahre 1900/1901 auf 6 040 000 Tonnen Rübenzucker und 3 435 000 Tonnen Rohrzucker.

Technische Gewinnung.[1]) Man entzieht den Rohrzucker dem Zuckerrohr und den in feine Schnitzel zerschnittenen Runkelrüben am besten durch Diffusion. Der zuckerhaltige Rübensaft diffundirt durch die Zellwände, während die Colloïde in den Zellen zurückbleiben. Der filtrirte Saft wird bei 80—90° mit Kalkmilch versetzt zur Neutralisation der Säuren und Abscheidung der Eiweissstoffe. Der dann mit CO_2, Phosphorsäure oder der gährungshemmenden SO_2 behandelte und durch Thierkohle filtrirte Dünnsaft wird in Vacuumapparaten bis zur Krystallisation concentrirt. Aus dem Dicksaft krystallisirt der Rohzucker, den man durch Abschleudern in Centrifugen von der Mutterlauge: Melasse befreit und durch Auswaschen, Decken mit reiner Zuckerlösung: Klärsel, oder durch Umkrystallisiren reinigt: raffinirter Zucker.

Aus der syrupförmigen nicht mehr zum Krystallisiren zu bringenden Melasse wird der Zucker gewonnen: 1. Durch Osmose, die auf der Diffusion durch Pergamentpapier in Filterpressen ähnlichen Apparaten beruht; 2. durch Elution (Scheibler 1865). Nach dem letzteren Verfahren werden aus der Melasse mittelst Kalk oder Strontian zunächst schwer lösliche Saccharate dargestellt (s. u.), welche man durch Waschen mit Wasser oder verdünntem Alkohol (Elution) von den Beimengungen befreit. Die gereinigten Saccharate werden dann durch Kohlensäure zerlegt (saturirt), und der gewonnene Dünnsaft, wie oben ausgeführt, weiter verarbeitet. Die Melasse wird auch zur Darstellung von Branntwein: Rum verwendet (S. 137).

Eigenschaften. Der Rohrzucker krystallisirt in grossen monoclinen Prismen (Kandiszucker) und löst sich in $^1/_3$ Th. Wasser bei 15°, in Alkohol ist er schwer löslich. Sein spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D^{20} = +66{,}5°$ (B. 17, 1757). Er schmilzt bei 160° und erstarrt zu einer glasartigen Masse (Gerstenzucker), die allmählich wieder krystallisirt. Auf 190—200° erhitzt, verwandelt er sich in eine braune, nicht mehr krystallisationsfähige Masse — Caramel genannt, welche zum Färben von Liqueuren dient.

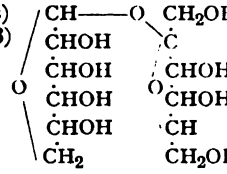
Man bestimmt den Gehalt einer Rohrzuckerlösung durch Polarisation mit dem *Zucker-Apparat* von Soleil-Ventzke-Scheibler oder dem *Halbschattenapparat* von Schmidt und Hänsch (B. 27, 2282), ferner aus dem spec. Gew. mittelst des *Saccharimeters* von Brix.

Umwandlungen und Constitution. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt der Rohrzucker in d-Glucose und d-Fructose (Inversion, S. 135). Auch durch Fermente (S. 683) wird

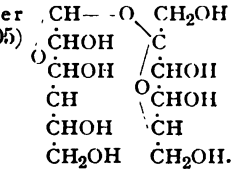
[1]) Hdb. d. chem. Technologie, Ferd. Fischer 1893 S. 851—888.

er hydrolysirt. Erst nach der Hydrolyse vermag er Fehling'sche Lösung zu reduciren. Mit conc. Schwefelsäure gemischt, verwandelt er sich in schwarze, humusartige Körper. Beim Kochen mit Salpetersäure entstehen d-Zuckersäure, i-Weinsäure und Oxalsäure. Mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhitzt liefert der Rohrzucker einen Octoacetylester $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_8$, F. 67° (B. **34**, 4347). Der letzteren Thatsache und der Wirkungslosigkeit auf Fehling'sche Lösung tragen folgende Formeln Rechnung:

I. (Tollens) (B. **16**, 923)



II. (E. Fischer (B. **26**, 2405)



Saccharate. Mit Basen bildet der Rohrzucker Saccharate $C_{12}H_{22}O_{11}$. $CaO + 2H_2O$, fällbar durch Alkohol, $C_{12}H_{22}O_{11}.2CaO$ krystallisirt beim Abkühlen. $C_{12}H_{22}O_{11}.3CaO$ in Wasser sehr schwer löslich (B. **16**, 2764). Aehnliche Saccharate bilden Strontian und Baryt (B. **16**, 984; S. 684).

Tetranitrosaccharose $C_{12}H_{18}(NO_2)_4O_{11}$ explodirt heftig.

Milchzucker, *Lactose, Lactobiose* $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$ findet sich in der Milch der Säugethiere, in der Amniosflüssigkeit der Kühe und in einigen pathologischen Secreten. Er wurde 1615 von Fabriccio Bartoletti in Bologna entdeckt.

Man gewinnt den Milchzucker aus den Molken, der Flüssigkeit, welche bei der Käsebereitung nach Ausscheidung des Caseïns und Fettes hinterbleibt, durch Eindampfen bis zur Krystallisation.

Der Milchzucker bildet rhombische Prismen, wird bei 140° wasserfrei und schmilzt bei 205° unter Zers. Er löst sich in 6 Th. kaltem und 2,5 Th. heissem Wasser und schmeckt schwach süss; in Alkohol ist er unlöslich. Die wässerige Lösung dreht nach rechts und zeigt Birotation (S. 655). Aehnlich den Hexosen reducirt er ammoniak. Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung aber erst beim Kochen (S. 682).

Umwandlungen und Constitution: Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Galactose und d-Glucose; gährt mit Hefe nur schwierig, erleidet aber leicht die Milchsäuregährung (S. 389, 654). Mit Salpetersäure gibt er d-Zuckersäure und Schleimsäure; mit Brom **Lactobionsäure** $C_{12}H_{22}O_{12}$, die sich in d-Gluconsäure und d-Galactose spaltet, durch Oxydation mit H_2O_2 nach Art der Aldosen (vgl. S. 639) abgebaut wird zu **Galactoarabinose** $C_{11}H_{20}O_{10}$. Letztere bildet ein Osazon, F. 237°, und wird durch Hydrolyse in d-Galactose und d-Arabinose gespalten (B. **33**, 1802). Durch Blausäureaddition entsteht aus Milchzucker **Lactosecarbonsäure** $C_{12}H_{23}O_{11}.CO_2H$, die in d-Glucoheptonsäure (S. 676) und d-Galactose zerfällt (A. **272**, 198). Vgl. auch Isosaccharin S. 642. **Lactosazon** $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$, F. 200° (B. **20**, 829).

Octoacetylmilchzucker $C_{12}H_{14}O_3[OCO.CH_3]_8$, F. 106°, gibt mit flüssigem HCl zwei isomere **Heptaacetylchlorlactosen** $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_7Cl$, F. 57—59° und 118—120° (B. **35**, 841; C. 1902 I, 803). Diese Umwandlungen befürworten folgende Formel des Milchzuckers; als **Galactoglucose**:

$$CH_2OH.CHOH.\overset{\text{---O---}}{CH[CHOH]_2CH}-O-CH_2[CHOH]_4CHO.$$

Mit Amidoguanidinnitrat und -sulfat verbindet sich Milchzucker zu krystallisirenden Verbindungen (B. **28**, 2614).

Maltose, *Malzzucker, Maltobiose* $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$ ist die bei der Einwirkung von Malzdiastase auf Stärke beim Branntwein- und Biermaischen (S. 136) neben Dextrin entstehende, direct gährungsfähige Zuckerart. Ferner entsteht sie als Zwischenproduct bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Stärke und von ungeformten Fermenten (S. 647, 704): *Diastase, Speichel, Pankreas* auf Glucogen (S. 688). Sie bildet eine harte, weisse Krystallmasse; $[\alpha]_D^{20} = +137°$ (B. **28**, R. 990; C. 1897 II, 695) und wird aus verkleisterter Stärke durch Diastase dargestellt (A. **220**, 209).

Umwandlungen. Man nahm früher an, dass die Maltose unmittelbar mit Hefe vergährt, es scheint aber in der Hefe neben dem Invertin, durch das die Maltose nicht hydrolysirt wird, ein zweites Enzym (Glucase?) vorhanden zu sein, durch welches die Maltose in Glucose gespalten wird (B. **29**, R. 663). Sie reducirt Fehling'sche Lösung, aber nur gegen $^2/_3$ soviel als Traubenzucker, dem sie sehr ähnlich ist (A. **220**, 220).

Durch Diastase wird die Maltose nicht weiter verändert; beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie unter Wasseraufnahme in d-Glucose oder Traubenzucker verwandelt. Durch Salpetersäure wird sie zu d-Zuckersäure (S. 678), durch Chlorwasser zu **Maltobionsäure** $C_{12}H_{22}O_{12}$ oxydirt, welche in Traubenzucker und d-Gluconsäure zerfällt. Durch Blausäureaddition geht sie in Maltosecarbonsäure $C_{12}H_{23}O_{11}.CO_2H$ über, die sich in d-Glucose und d-Glucoheptonsäure spalten lässt (A. **272**, 200). Durch Kochen mit Kalkwasser bildet sie *Isosaccharin* (S. 642). **Octoacetylmaltose** $C_{12}H_{14}O_3(OCO.CH_3)_8$, F. 156°, gibt mit flüssigem HCl: **Heptacetylchlormaltose** $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_7Cl$, F. 66—68°, mit rauchender Salpetersäure in Chloroformlösung: **Heptacetylmaltosenitrat** $C_{12}H_{14}O_3(OCOCH_3)_7(ONO_2)$, F. 93—95°; die beiden letzteren Substanzen liefern mit Methylalkohol ein Heptacetylmethylmaltosid, F. 128°, durch Abspalten der Acetylgruppen **β-Methylmaltosid** $C_{12}H_{21}O_{11}(CH_3)$, F. 93—95° (B. **34**, 4343; **35**, 840). **Maltosazon**, F. 206° (B. **20**, 831). Maltose ist ähnlich wie Milchzucker constituirt (s. o. und B. **22**, 1941).

Weniger wichtig sind die folgenden Saccharobiosen: **Isomaltose** $C_{12}H_{22}O_{11}$, isomer mit Maltose, entsteht aus d-Glucose mit HCl (B. **28**, 3024) und beim Maischprocess (B. **25**, R. 577), $[\alpha]_D = +70°$, (B. **29**, R. 991). Mit Hefe wird sie nicht vergohren, durch Diastase in Maltose übergeführt. **Osazon**, F. 150—153°.

Mycose, *Trehalose* $C_{12}H_{22}O_{11}+2H_2O$ (B. **24**, R. 554; **26**, 1332) findet sich in einigen Pilzen, z. B. in dem Steinpilz *Boletus edulis* (B. **27**, R. 511), im Mutterkorn und in der orientalischen Trehala. Sie geht mit Säuren in d-Glucose über (B. **26**, 3094). **Melibiose** $C_{12}H_{22}O_{11}$ schmilzt unvollständig bei 84°;

$\alpha_D^{20} = +129{,}38^0$ (C. 1899 II, 526) aus Melitriose s. unten. Zerfällt in d-Glucose und d-Galactose (B. **22**, 3118; **23**, 1438, 3066). **Turanose** $C_{12}H_{22}O_{11}$, weisse amorphe Masse, $[\alpha]_D = +65^0$ bis $+68^0$, entsteht neben d-Glucose bei partieller Hydrolyse der Melecitose (s. u.) **Osazon**, F. 215—220° (B **27**, 2488).

Agavose $C_{12}H_{22}O_{11}$, aus den Stengeln der *Agave americana* (B. **26**, R. 189). **Lupeose** $C_{12}H_{22}O_{11}$, aus den Samen der Lupine (B. **25**, 2213).

B. Trisaccharide, Saccharotriosen.

Raffinose, *Melitose*, *Melitriose* $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$ (B. **21**, 1569, C. 1897 II, 520) $[\alpha]_D = 104^0$, findet sich in grösserer Menge in der australischen Manna (von Eucalyptusarten) und im Baumwollensamenmehl, in geringerer Menge in den Runkelrüben, und häuft sich, da sie leichter löslich ist als Rohrzucker, bei der Zuckerfabrikation in der Melasse an. Aus letzterer krystallisirt sie in den Nachproducten mit dem in Aethylalkohol leichter löslichen (A. **282**, 173) Zucker aus, dessen Krystalle dadurch eigenthümlich zugespitzt erscheinen und ein grösseres Drehungsvermögen zeigen (*Pluszucker*) Quantitative Bestimmung s. B. **19**, 2872, 3116. Durch Hydrolyse geht sie in Melibiose und d-Fructose über (B. **22**, 1678; **23**, R. 103).

Melecitose $C_{18}H_{32}O_{16} + 2H_2O$, schmilzt wasserfrei bei 148° (B. **22**, R. 759), findet sich im Saft von *Pinus larix* und in der persischen Manna, ist weniger süss und stärker polarisirend als Rohrzucker (B. **26**, R. 694). Sie zerfällt bei partieller Hydrolyse in d-Glucose und Turanose (B. **27**, 2488).

Stachyose $C_{18}H_{32}O_{16}$, aus den Wurzelknollen von *Stachys tuberifera* (B. **24**, 2705).

C. Polysaccharide.

Die Polysaccharide von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_5$ besitzen alle ein weit höheres Moleculargewicht $(C_6H_{10}O_5)_n$ und weisen weit grössere Abweichungen von den Hexosen auf, als die Di- und Trisaccharide. Sie sind meist amorph und in Wasser leicht löslich. Durch Hydrolyse beim Kochen mit verdünnten Säuren oder bei Einwirkung von ungeformten Fermenten (S. 647, 704) werden alle schliesslich in Monosen gespalten (s. Dextrin). Die alkoholische Natur der Polysaccharide äussert sich in ihrer Fähigkeit, Acetyl- und Salpetersäureester zu bilden. Man kann die Polysaccharide eintheilen in: Stärkearten, Gummiarten, Cellulose.

Unter den Gummiarten finden sich einige wie Kirschgummi und Holzgummi (S. 689), die bei der Hydrolyse Pentosen geben und daher als *Pentosane* bezeichnet werden im Gegensatz zu den *Glucosanen*, den Polysacchariden, die hydrolysirt in Glucosen zerfallen (B. **27**, 2722).

Stärkearten: 1. **Stärke, Amylum** $(C_6H_{10}O_5)_n$ findet sich in vielen Pflanzenzellen in Gestalt mikroskopischer runder oder länglicher Körner abgelagert, die eine organisirte Structur besitzen. Die Grösse der Körner wechselt bei verschiedenen Pflanzen von 0,002 bis 0,185 mm. Lufttrockene Stärke enthält 10—20 pct.

Wasser; über Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das erst bei 100° entweicht. Die Stärkekörner sind in kaltem Wasser und in Alkohol unlöslich. Beim Erhitzen mit Wasser quellen sie bei 50° auf, platzen, lösen sich theilweise und bilden eine schleimige filtrirbare Lösung — den Stärkekleister, welcher die Polarisationsebene nach rechts ablenkt. Der lösliche Theil wird Granulose genannt, der unlösliche Stärkecellulose. Alkohol fällt aus der Lösung ein weisses, in Wasser lösliches Pulver: lösliche Stärke (C. 1897 II, 842). Besonders characteristisch für Stärke, sowohl die gelöste als die in Körnern, ist ihre Blaufärbung durch Jod (B. **25**, 1237; **27**, R. 602; **28**, 385, 783; C. 1897 I, 408, 804; 1902 II, 26); die Färbung verschwindet beim Erhitzen und erscheint wieder nach dem Abkühlen. Dem gegenüber steht die Auffassung des Stärkekorns als einheitlicher Substanz, weil sie bei 138° vollkommen, wenn auch unter Umwandlung in Lösung geht; dieser Auffassung zufolge ist die Stärkecellulose erst ein Reversionsproduct (vgl. Reversion S. 683) der partiell hydrolysirten Stärke (A. **309**, 288). Ueber eine Methode zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung der Stärke s. B. **28**, R. 1025.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Stärke in Dextrin und weiter in d-Glucose übergeführt (Kirchhoff 1811). Beim Erhitzen auf 160—200° verwandelt sie sich in Dextrin. Durch Einwirkung von Malzdiastase entstehen *Dextrin, Maltose* und *Isomaltose* (S. 686) (B. **27**, 293), eine Reaction, welche in grösstem Maasse ausgeführt wird bei der Herstellung von Alkohol aus Stärke (S. 137).

2. **Paramylon** $(C_6H_{10}O_5)n$ findet sich in der Infusorienart *Euglena viridis*. Es wird durch Jod nicht gefärbt und löst sich in Kalilauge.

3. **Lichenin**, *Moosstärke* $(C_6H_{10}O_5)n$ kommt in vielen Flechten vor, so im isländischen Moos *Cetraria islandica*, wird mit Jod schmutzig blau und liefert mit Säuren d-Glucose.

4. **Inulin** findet sich in den Wurzeln der Georginen, der Cichorie und vieler Compositen wie *Inula helenium*, wird durch Jod gelb und liefert mit Wasser gekocht d-Fructose (S. 659).

5. **Carubin** $(C_6H_{10}O_5)n$ findet sich im Johannisbrot, den Schoten von *Ceratonia siliqua*, und wird durch Mineralsäuren in die d-Mannose $C_6H_{12}O_6$ gespalten.

6. **Glucogen**, *Leberstärke* $(C_6H_{10}O_5)n$ findet sich in der Leber der Säugethiere, geht mit verdünnten Säuren gekocht in d-Glucose, durch Fermente in Maltose über. Quantitative Bestimmung s. C. 1899 II, 572.

Gummiarten $(C_6H_{10}O_5)n$. Man versteht unter Gummi in den Pflanzen sehr verbreitete, amorphe durchsichtige Substanzen, die mit Wasser schon in der Kälte klebende Flüssigkeiten bilden, aus denen sie durch Alkohol gefällt werden. Sie sind geruch-

und geschmacklos. Einige von ihnen lösen sich klar in Wasser auf, während andere nur aufquellen und sich durch Papier nicht filtriren lassen; erstere bezeichnet man als eigentliche Gummiarten; letztere als Pflanzenschleime. Durch Salpetersäure werden sie zu Schleimsäure und Oxalsäure oxydirt.

Dextrin, *Stärkegummi, Leiocom.* Man versteht unter diesem Namen in Wasser leicht lösliche, durch Alkohol fällbare Substanzen, die als Zwischenproducte bei der Umwandlung von Stärke in Maltose und Dextrose entstehen, — so beim Erhitzen von Stärke für sich auf 160–200°, beim Erhitzen derselben mit verdünnter Schwefelsäure. Es entstehen hierbei verschiedene Modificationen: *Amylodextrin, Erythrodextrin, Achroodextrin,* die noch nicht genügend untersucht sind (B. **28**, R. 987; **29**, R. 41; C. 1897 I, 408; A. **309**, 288). Sie bilden gummiartige amorphe Massen, deren wässerige Lösungen rechtsdrehend sind — daher der Name Dextrin. Sie reduciren die Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht und sind nicht direct gährungsfähig; bei Gegenwart von Diastase werden sie aber durch Hefe vergohren (S. 135), indem sie zunächst in d-Glucose verwandelt werden. Ebenso bilden sie d-Glucose beim Kochen mit verdünnten Säuren. Die Dextrine verbinden sich mit Phenylhydrazin (B. **26**, 2933). Aus der Hefe selbst ist das in den Hefezellen enthaltene Hefegummi isolirt worden (B. **27**, 925).

Im Grossen bereitet man das Dextrin, welches als Ersatz von Gummi dient, indem man Stärke mit 2 pctiger Salpetersäure befeuchtet, an der Luft austrocknen lässt und auf 110° erhitzt (B. **28**, 2104).

Arabin, Gummi, fliesst aus vielen Pflanzen aus und erstarrt zu einer durchsichtigen, glasähnlichen amorphen Masse, die sich in Wasser leicht klar auflöst. Das arabische oder Senegalgummi besteht aus dem Kalium- und Calciumsalz der Arabinsäure oder Gummisäure, welche man rein erhält, wenn man die Lösung mit etwas Salzsäure versetzt und Alkohol hinzufügt. Sie fällt dann als weisse, amorphe Masse aus, welche bei 100° getrocknet glasartig wird und die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 + H_2O$ zeigt. Sie bildet mit den meisten Basen in Wasser leicht lösliche Verbindungen.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bilden einige Gummiarten, wie arabisches Gummi, vorzugsweise Galactose, mit Salpetersäure geben sie Schleimsäure; andere (wie Kirschgummi) geben mit Schwefelsäure l-Arabinose $C_5H_{10}O_5$ (S. 640), mit Salpetersäure Oxalsäure und nicht Schleimsäure. Das Holzgummi, welches aus Buchenholz oder Häcksel durch Ausziehen mit Alkalien und Fällen mit Säuren erhalten wird, liefert bei der Hydrolyse Xylose (S. 640). Diese Gummiarten sind daher als Pentosane (S. 687) zu bezeichnen (B. **27**, 2722).

Bassorin, *Pflanzenschleim,* bildet den Hauptbestandtheil des Traganthgummis, aus *Astragalus*arten, des Bassoragummis und des Kirsch- und Pflaumengummis (welche letztere auch Arabin enthalten). Es quillt mit Wasser zu

einer schleimigen Flüssigkeit auf, die sich nicht filtriren lässt; in Alkalien löst es sich leicht auf.

Pectinstoffe (von πήκτος geronnen) finden sich in den Fruchtsäften z. B. der Aepfel, Kirschen, Johannisbeeren, Reine-Clauden u. s. w., deren Gelatiniren sie unter geeigneten Bedingungen veranlassen. Sie stehen den Pflanzenschleimen nahe und sind als Oxypflanzenschleime aufzufassen (A. **286**, 278; B. **28**, 2609).

Cellulose, *Holzfaserstoff*, *Lignose* $(C_{12}H_{20}O_{10})_x$ vielleicht $C_{72}H_{120}O_{60}$ (B. **32**, 2507) bildet den Hauptbestandtheil der Zellenwände aller Pflanzen und zeigt eine organisirte Structur. Zur Gewinnung von reiner Cellulose digerirt man Pflanzenfasern, am besten Watte, successive mit verdünnter Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Aether, wobei alle Beimengungen (die incrustirenden Substanzen) entzogen werden und die Cellulose als weisse, amorphe Masse hinterbleibt. Feines, sog. schwedisches Filtrirpapier besteht aus fast ganz reiner Cellulose. Durch Zusatz von Nitrocellulose kann es leicht verbrennlich gemacht werden (B. **27**, R. 526).

Die Cellulose ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich, löst sich aber in der ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd unverändert auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren, verschiedene Alkalisalze und durch Zuckerlösung als Gallerte gefällt, welche nach dem Waschen mit Alkohol ein weisses amorphes Pulver bildet. In concentrirter Schwefelsäure quillt die Cellulose auf und löst sich zu einem Kleister, aus welchem Wasser einen stärkeähnlichen Körper (Amyloïd) fällt, der durch Jod blau gefärbt wird. Nach längerer Einwirkung von Schwefelsäure löst sich die Cellulose zu Dextrin, das beim Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung in Traubenzucker übergeht. Mit Essigsäureanhydrid entsteht bei 180° $C_{12}H_{14}O_4(OCOCH_3)_6$ eine amorphe Masse. Behandelt man Cellulose mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und conc. Schwefelsäure, so entsteht das *Octoacetat* einer krystallisirten Saccharobiose: der Cellobiose $C_{12}H_{22}O_{11}$, *Osazon*, F. 198°; letztere, aus dem Acetat durch Verseifen mit Kalilauge erhalten, liefert bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure z. Th. Glucose. Die Cellobiose steht zur Cellulose in ähnlicher Beziehung wie die Maltose zur Stärke (B. **34**, 1115; C. 1902 I, 183; vgl. C. 1901 II, 405).

Behandelt man Cellulose zunächst mit Natronlauge *(Mercerisiren)* und dann mit Schwefelkohlenstoff so entstehen Xanthogenate, die sog. **Viscose** (B. **34**, 1513).

Durch Behandlung von Cellulose mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Chlorkalk, Permanganat, H_2O_2 u. a. m. sind eine Reihe meist als *Oxycellulosen* bezeichneter Körper erhalten worden (B. **34**, 719, 1427, 2415, 3589).

Cellulose dient zur Bereitung von *Oxalsäure* (S. 505), von *Papier*, *Pergamentpapier*, *Schiessbaumwolle*, *rauchlosem Pulver* und *Celluloïd*.

Taucht man ungeleimtes Filtrirpapier kurze Zeit in Schwefelsäure, die mit $^1/_3$ Volum Wasser verdünnt ist, und wäscht dann mit Wasser aus, so entsteht das sog. Pergamentpapier (vegetabilisches Pergament), das dem gew. Pergament sehr ähnlich ist und vielfache Anwendung findet.

Bei der Einwirkung kalter conc. Salpetersäure (B. **31**, 87), oder eines Gemenges von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Cellulose oder Baumwolle entstehen Salpetersäureester, sog. Nitrocellulosen (C. 1901 II, 34, 92, B. **34**, 2496).

Je nach der Einwirkungsart zeigen die entstehenden Producte verschiedene Eigenschaften. Taucht man reine Baumwolle während etwa 3 bis 10 Minuten in ein kaltes Gemenge von 1 Th. Salpetersäure mit 2—3 Theilen Schwefelsäure und wäscht dann sorgfältig mit Wasser aus, so erhält man Schiessbaumwolle *(Pyroxylin)*, die 1845 von Schoenbein entdeckt wurde. Sie ist in Alkohol und Aether, wie auch in dem Gemenge beider, unlöslich und explodirt sehr heftig, wenn sie in geschlossenem Raum durch Schlag oder Percussion entzündet wird. An der Luft angezündet verbrennt sie heftig, aber ohne zu explodiren. Taucht man Baumwolle längere Zeit in ein warmes Gemenge von 20 Th. gepulvertem Salpeter mit 30 Th. conc. Schwefelsäure, so erhält man lösliches Pyroxylin, das sich in einem Gemenge von Aether mit wenig Alkohol auflöst. Die Lösung, Collodium genannt, hinterlässt beim Verdunsten das Pyroxylin in Gestalt eines dünnen, durchsichtigen, in Wasser unlöslichen Häutchens, und findet zum Verkleben von Wunden und in der Photographie Anwendung.

Ihrer Zusammensetzung nach stellt die explosive unlösliche Schiessbaumwolle grösstentheils Cellulose-hexanitrat $C_{12}H_{14}(O.NO_2)_6O_4$ dar, während das in Aether-Alkohol lösliche Pyroxylin wesentlich aus dem Tetranitrat $C_{12}H_{16}(O.NO_2)_4O_6$ und dem Pentanitrat $C_{12}H_{15}(O.NO_2)_5O_5$ besteht (B. **18**, 186). Durch Lösen von Collodiumwolle in Nitroglycerin (zu gleichen Theilen) etc. gewinnt man eine Sprenggelatine, welche das sog. rauchlose Pulver darstellt (B. **27**, R. 537).

Mit Campher gemischt, liefert die Nitrocellulose das sog. Celluloïd, eine hartgummiähnliche, vielverwendete Masse, die jedoch den Nachtheil hat, entzündet heftig abzubrennen.

Thier- und Pflanzenstoffe von unbekannter Constitution.

Im Anschluss an die Fettkörper sollen einige Thier- und Pflanzenstoffe besprochen werden, deren ausführliche Behandlung in das Gebiet der physiologischen Chemie fällt. Besonders bemerkenswerth ist, dass sich unter den Spaltungsproducten dieser Verbindungen sehr oft bekannte Mono- und Diaminosäuren sowie Oxyaminosäuren der aliphatischen Reihe finden. Viele der im Nachfolgenden zusammengestellten Stoffe kommen sowohl im

Reiche der Thiere wie der Pflanzen in nahe verwandten Modificationen von nicht genauer bekannter Constitution vor, wie z. B. die Eiweissstoffe, die Nucleïne, die Cholesterine, die Enzyme u. s. w., ebenso wie die früher bereits besprochenen Kohlenhydrate (S. 681) und Lecithine (S. 559).

Eiweissstoffe, Albuminstoffe.[1])

Die Eiweissstoffe, früher auch Proteïnstoffe genannt, bilden im Inhalt der Zellen den wesentlichsten Bestandtheil des thierischen Organismus und finden sich auch in den Pflanzen (namentlich in dem Samen), in welchen sie ausschliesslich gebildet werden. Als Nahrungsmittel in den Thierorganismus aufgenommen, erleiden sie bei der Assimilation scheinbar nur geringe Veränderungen und bilden den organisirten Bestandtheil aller Organe.

Die allgemeine Zusammensetzung der verschiedenen Eiweissarten schwankt innerhalb gewisser Grenzen (J. pr. Ch. [2] **44**, 345):

C	50	bis	55 pct.	Krystallisirtes Eiweiss:	C	51,48	pct.
H	6,9	,,	7,3 ,,		H	6,76	,,
N	15	,,	19 ,,		N	18,14	,,
O	19	,,	24 ,,		O	22,66	,,
S	0,3	,,	2,4 ,,		S	0,96	,,

Die Moleculargrösse ist von keinem Eiweisskörper mit Sicherheit bestimmt, da es offenbar sehr hohe Moleculargewichte sind, um deren Ermittelung es sich dabei handelt. Sabanejeff hat nach Raoult's Methode für gereinigtes Eieralbumin das Moleculargewicht zu 15000 gefunden. Alle Eiweissstoffe drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach links. Die Eiweissstoffe hinterlassen meist beim Verbrennen anorganische Asche. Bei den Lösungs- und Fällungsprocessen zur Herstellung von Eiweisskörpern, welche von anorganischen Salzen frei sind, ändert das Eiweiss sehr oft seine Eigenschaften. (B. **25**, 204).

Durch Oxydation von Eiweiss hat man flüchtige fette Säuren, deren Aldehyde, Ketone, Nitrile, Blausäure und Benzoësäure erhalten. Bei Behandlung von Eiweiss mit Permanganat entsteht Oxyprotsulfonsäure C 51,21 pct., H 6,89 pct., N 14,59 pct., S 1,77 pct., O 25,54 pct. und endlich Peroxyprotsäure C 46,22 pct., H 6,43, N 12,30, S 0,96, O 34,09 pct. (Z. physiol. Ch. **19**. 225). Kocht man die Eiweissstoffe mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, oder mit Barytwasser, so zerfallen sie, indem in wechselnden Mengen neben NH_3 und CO_2 wesentlich Amidosäuren der Fettreihe entstehen: *Glycocoll* (S. 411), *Alanin* (S. 414), *Leucin* und *Leucinimid* (S. 415, 417), Amidodicarbonsäuren: *Asparaginsäure* (S. 578), *Glutaminsäure* (S. 583), und Diamidocarbonsäuren (S. 567).

[1]) Die Eiweissarten der Getreidearten, Hülsenfrüchte und Oelsamen von H. Ritthausen. 1872. Handbuch der physiologisch und pathologisch-chemischen Analyse von F. Hoppe-Seiler. 1893. „Eiweisskörper", Artikel von Drechsel in Ladenburg's Handw. 1885. R. Neumeister, Lehrbuch der physiol. Chemie. Aufl. II. 1897. O. Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie. Aufl. IV. 1899. A. Kossel, Ueber den gegenwärtigen Stand der Eiweisschemie B. **34**, 3214.

wie α,δ-*Diamidovaleriansäure:* Ornithin, *α-Amido-δ-guanëidovaleriansäure:* Arginin, welches durch Hydrolyse direkt Harnstoff liefert, *α-Pyrrolidincarbonsäure,* αε-*Diamidocapronsäure*: Lysin (S. 569); ferner Oxyamidocarbonsäuren, wie *Amidooxypropionsäure*: Serin (S. 567), *Oxypyrrolidincarbonsäure,* sowie das *Cystin* (vgl. S. 403 und B. **35**, 3161); sodann auch aromatische Amidosäuren: β-*Phenyl-α-amidopropionsäure* oder *Phenylalanin* $C_6H_5CH_2CH(NH_2)CO_2H$ (Bd. II), *Tyrosin* oder β-p-*Oxyphenyl-α-amidopropionsäure* $HO[4]C_6H_4[1]CH_2.CH(NH_2)CO_2H$ (Bd. II) u. a. m. Ferner das Histidin $C_6H_9N_3O_2$ eine Base unbekannter Constitution (Z. physiol. Ch. **31**, 165). Indol und Skatol sind durch schmelzendes Kali aus Eiweiss erhalten worden.

Die Eiweissstoffe entstehen auf völlig unbekannte Weise in den belichteten Pflanzen aus CO_2, H_2O, NH_3, NO_3H, SO_4H_2; in chlorophyllfreien Pflanzen auch bei Gegenwart von Stoffen die CH_2 und CHOH liefern können.

Bei der durch die Lebensthätigkeit niederer Organismen: Bacillen, Bacterien u. a., hervorgerufenen Fäulniss entstehen aus den Eiweissstoffen ausser Fettsäuren bis zur Capronsäure: δ-*Amidovaleriansäure* (S. 418) (B. **24**, 1364), *Phenylessigsäure* $C_6H_5CH_2.CO_2H$ (Bd. II), p-*Oxyphenylpropionsäure* $HO[4]C_6H_4[1]CH_2CH_2CO_2H$ (Bd. II), *Phenol* C_6H_5OH (Bd. II), *Indol* $C_6H_4\begin{cases}[1]CH\\[2]NH\end{cases}\!\!>CH$, *Skatol* oder β-*Methylindol* $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3)\\[2]NH\end{cases}\!\!>CH$, *Skatolcarbonsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3)\\[2]NH\end{cases}\!\!>C.CO_2H$, *Skatolessigsäure* $C_6H_4\begin{cases}[1]C(CH_3)\\[2]NH\end{cases}\!\!>CCH_2CO_2H$ (B. **22**, 701). Ferner bilden sich bei der Fäulniss basische Verbindungen, meist Diamine und Imine der Fettreihe, welche Ptomaïne und Toxine genannt werden (S. 359)

Durch einige pathogene Mikroorganismen, wie Diphterie- und Milzbrandbacillen, findet eine weniger weitgehende basische Spaltung (?) statt, wobei giftige, Eiweiss- und Pepton-ähnliche Substanzen entstehen, Toxalbumine genannt, welche beim Erhitzen der wässerigen Lösung ihre Giftigkeit verlieren (B. **23**, R. 251). Es ist bemerkenswerth, dass die procentualen Mengen der aus verschiedenen Eiweissarten zu erhaltenden einzelnen Spaltungskörper grosse Unterschiede zeigen.

Zur Constitution der Eiweissstoffe lassen sich nur einige allgemeine Gesichtspunkte aufstellen.

Die Spaltungsproducte zeigen, dass der überwiegende Theil des Kohlenstoffs aliphatisch ist. Denn die Eiweissstoffe liefern nur wenig Tyrosin (Ritthausen, Eiweisskörper u. s. w. 1872 S. 214) und ebenso nur kleine Mengen Indol (B. **12**, 652) und Skatol (B. **12**, 1987).

Durch Kali- oder Barytlauge werden je nach der Art der Eiweissstoffe und der Dauer des Kochens verschiedene Mengen (bis $^1/_3$) vom N als NH_3 ausgetrieben (C. 1867, 385; Pflüger's Arch. **6**, 606, Z. physiol. Ch. **29**, 51).

Beim Kochen mit starker Salzsäure spaltet sich ungefähr $^1/_{10}$ des N als Ammoniak, $^2/_3$ bis $^3/_4$ als Amidosäuren ab, während der Rest in durch Phosphorwolframsäure fällbaren Basen enthalten ist (Z. physiol. Ch. **27**, 105; **29**, 47).

Durch salpetrige Säure wird ungefähr $^1/_{10}$ des Stickstoffs aus Eiweiss in der Form von N_2 ausgetrieben (B. **29**, 1354). Also sind die grossen Mengen von Amidosäuren, welche durch ClH entstehen, nicht vorgebildet, sondern durch hydrolytische Spaltung erzeugt, vor allem die Amingruppe NH_2.

Da die Pepsin-Verdauung auf einer Hydrolyse geringeren Grades beruht, liefern durch Verdauung veränderte Eiweissstoffe durch salpetrige Säure bis zu $^1/_3$ des Stickstoffs als N_2, geben aber keine Nitrosoreaction (Fehlen der Gruppe =NH). Mit salpetriger Säure behandeltes verdautes Eiweiss liefert beim Kochen

mit verdünnter Schwefelsäure Amidocapronsäure, deren Amingruppe also erst durch Hydrolyse entstanden ist (J. pr. Ch. [2] **81**, 134, 142).

Weil das Glutinpepton ein Eiweissabbauproduct darstellt, in dem der Stickstoff in primärer, secundärer und tertiärer Bindung enthalten ist (B. **29**, 1084), wird in Erwägung der bereits mitgetheilten Thatsachen das Gleiche auch für Eiweiss gelten. Nachdem gezeigt ist, dass die Gruppen NH_2 nur in kleiner Zahl in den Eiweissmolecülen vorkommen, muss die überwiegende Menge von N in secundärer und tertiärer Bindung sein. Die letztere Form dürfte besonders die Atomgruppen verknüpfen, aus denen bei hydrolytischer Spaltung die Amidosäuren hervorgehen.

Der in Eiweissstoffen vorkommende Schwefel kann bei Abwesenheit von Sauerstoff und Kochen mit Alkalien etwa zur Hälfte als Schwefelkalium abgeschieden werden, während die andere nicht sicher als oxydirt zu betrachtende Hälfte durch Schmelzen mit Salpeter und Soda als Schwefelsäure nachgewiesen wird (Z. physiol. Ch. **25**, 16).

Der Sauerstoff findet sich bei Betrachtung der Spaltungsproducte, abgesehen vom Phenolhydroxyl des Tyrosins, ausschliesslich in der Gruppe $-CO_2H$ der Amidosäuren. Der Sauerstoff des Eiweisses muss also enthalten sein sicher in der Amidogruppe $CONH_2$, dann in $-CO-OH$ oder $-C{=}N-C{=}_{-OH}$. Kein bekanntes Spaltungsproduct der Eiweissstoffe enthält ein alkoholisches Hydroxyl; keines ist bekannt, welches aus einem Kohlenhydrat mit Sicherheit abgeleitet werden kann. Allerdings gehen die Eiweissstoffe mit Zucker Verbindungen ein und bilden die sogenannten Glykoproteïde. Wenn nach Behandlung mit Säuren der Zucker der Glykoproteïde abgespalten worden ist, erhält man aber Eiweiss mit allen seinen characteristischen Eigenschaften (Pflüger's Arch. **65**, 281; C. 1899 I, 687; vgl. B. **34**, 3241).

Wie nun die grösseren Atomgruppen, welche die bekannten Spaltungskörper des Eiweisses liefern, im Molecüle räumlich angeordnet sind, ist bis jetzt vollkommen unbekannt.

Die physiologische Bedeutung der Eiweissstoffe liegt in erster Linie darin, dass sie die Bausteine liefern, aus denen die Zellsubstanz besteht. Hier sind die Eiweissstoffe oft, vielleicht immer in chemischer Bindung mit anderen mineralischen und organischen Molecülen.

Eiweiss ist in zweiter Linie dadurch ausgezeichnet, dass es die einzige Substanz ist, welche allein mit Wasser und Salz — ohne Fett und Kohlenhydrat — das thierische Leben auf die Dauer zu erhalten vermag. Nur theilweise kann Eiweiss in der Nahrung durch Fett und Kohlenhydrat vertreten werden. Eine noch so reiche Nahrung, die nicht eine bestimmte Menge von Eiweiss enthält, kann auf die Dauer das thierische Leben nicht erhalten. Mit dem Gehalt der gemischten Nahrung an Eiweiss wächst die Leistungsfähigkeit des Geschöpfes.

Das gewöhnliche Eiweiss ist so wie Fett und Kohlenhydrat bei Abhaltung von Fermenten durchaus indifferent gegen den atmosphärischen Sauerstoff. Da die Stärke der Oxydation der lebendigen Organismen, beziehungsweise der Zellsubstanz, ganz unabhängig ist von ihrem Gehalt an Fett und Kohlenhydrat, aber streng proportional dem Stickstoffgehalt des Geschöpfes, so hat man den Schluss gezogen, dass das Eiweiss, sobald es Zellsubstanz geworden ist, seine Constitution ändert und wie gelber Phosphor »activ« gegen Sauerstoff wird. Man unterscheidet deshalb todtes und lebendiges Eiweiss (Pflüger, dessen Arch. **6**, 43. **10**, 251. 641. **11**, 222. **12**, 282. 333. **14**, 1. 630. **18**, 247. **19**, 166. **51**, 229. 317. **52**, 1. 239. **54**, 333. **77**, 425).

Endlich bezeugt das Eiweiss seine ausgezeichnete Stellung im Stoffwechsel der Thiere dadurch, dass dasselbe mit Fett und Kohlenhydrat in der Nahrung zugeführt zuerst vollkommen oxydirt wird, und dass Fett und Kohlenhydrat erst angegriffen werden, wenn das Eiweiss allein zur Befriedigung aller Bedürfnisse nicht ausreicht. Der Eiweissstoffwechsel wächst also innerhalb gewisser Grenzen proportional der Zufuhr an Eiweiss, ganz unabhängig von der Zufuhr an Fett und Kohlenhydrat. Die Vermehrung der Zufuhr an Fett und Kohlenhydrat hat diesen Einfluss grundsätzlich nicht (Pflüger a. a. O.).

Die stickstoffhaltigen Abkömmlinge des Eiweisses, welche durch den Harn ausgeschieden werden, sind im allgemeinen aus den Eiweissstoffen künstlich nicht zu erhalten. Der Organismus führt das Eiweiss durch Oxydation und Spaltung in Ammoniaksalze über, welche durch Synthese, wesentlich in der Leber, weiter zu Harnstoff, Harnsäure und anderen Amidkörpern verarbeitet werden.

Die Eiweissstoffe sind meist unlöslich in Wasser und verdanken ihr Gelöstsein in den Säften der lebendigen Organismen nur der Gegenwart von Salzen und anderen zum Theil noch unbekannten Substanzen. Sie sind unlöslich in Alkohol und Aether; die meisten werden durch Kochen in schwach essigsaurer Lösung, ferner durch Essigsäure und Ferrocyankalium oder Essigsäure und Natriumsulfat, durch gewisse Mineralsäuren, sowie die Salze der schweren Metalle gefällt; und zwar bei Gegenwart von Mineralsäure durch Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid und Kaliumwismuthjodid, ferner durch Essigsäure + Gerbsäure oder + Pikrinsäure, durch Trichloressigsäure, Salicylsulfonsäure, Taurocholsäure, Nucleïnsäure und Chondroïtinschwefelsäure, sowie endlich durch Alkohol bei neutraler oder schwach saurer Reaction.

Viele Eiweisskörper werden durch Kochen, Alkohol, Mineralsäuren u. s. w. so abgeschieden: coagulirt, dass ihre Löslichkeit ganz verändert ist; andere wie die sog. Propeptone so, dass dies nicht der Fall ist. Propepton durch Alkohol gefällt, löst sich nach Entfernung des Alkohols eben so leicht wie vor der Fällung wieder in Wasser auf.

Reactionen. Beim Erwärmen mit Mercurinitratlösung, welche ein wenig salpetrige Säure enthält, werden alle Eiweissstoffe roth gefärbt (ähnlich wie Tyrosin) (Millon's Reagens). Durch Erwärmen mit Salpetersäure entsteht eine gelbe Farbe, die beim Neutralisiren mit Ammoniak in Goldgelb übergeht (*Xanthoproteïnreaction*). Durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure bilden die Eiweissstoffe prachtvoll violette Lösungen. Kalilauge und Kupfersulfat färben ebenfalls Eiweisslösungen aber auch viele andere Stoffe roth bis violett (*Biuret-Reaction*) (B. **29**, 1354). Durch Zusatz von Zuckerlösung und conc. Schwefelsäure nehmen sie eine rothe Färbung an, die bei Luftzutritt dunkler wird. Fügt man zu der Lösung der Eiweissstoffe in Eisessig conc. Schwefelsäure, so wird sie violett gefärbt und zeigt im Spectrum einen characteristischen Absorptionsstreifen.

Die Unterscheidung und Eintheilung der verschiedenen Eiweissstoffe ist noch sehr schwankend. Am zweckmässigsten unterscheidet man die in der Natur vorkommenden **Ureiweissstoffe**, wie: Albumin, Globulin u. s. w., von den aus diesen durch chemische Agentien oder Fermente secundär erzeugten **Modificationen**, wie Acidalbumine, Albuminate, coagulirte Albuminstoffe, Fibrine, Propeptone, Peptone u. s. w.

Viele dieser Eiweissmodificationen entstehen dadurch, dass sich das Molecül des Ureiweisses spaltet, wobei es bemerkenswerth ist, dass das Spaltungsproduct noch immer den wesentlichen Character der Eiweissstoffe behauptet, so wie die durch Spaltung des Stärkemolecüles erzeugten Traubenzuckermolecüle noch immer wie die Stärke Kohlenhydrate bleiben. Die Spaltung des Ureiweisses bei den betreffenden Reactionen wird bewiesen durch die ungeheure Abnahme des Moleculargewichtes, welche theils nach Raoult (S. 20), theils durch Prüfung des electrischen Leitvermögens nachgewiesen worden ist. Jene Spaltung wird ferner dadurch bewiesen, dass das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Stickstoff in dem einen Spaltungsproduct öfters abweicht von dem im anderen Spaltungsproduct, sowie dass dies Verhältniss in der Muttersubstanz zwischen den in den Spaltungsproducten gefundenen liegt (Schmiedeberg, Arch. exp. Path. **30**). Diese Spaltung des Eiweissmolecüls ist eine Hydrolyse, s. u. Albuminstoffe.

Bei einer gewissen Zahl secundärer Eiweissmodificationen hat eine Abspaltung von Ammoniak, Schwefel, von Amidosäuren, wie Leucin und Tyrosin u. s. w. stattgefunden, ohne dass hierdurch der wesentliche Character der Eiweissnatur verloren gegangen wäre.

Von hervorragender Wichtigkeit bleibt, dass die Organe des lebendigen thierischen Körpers die Fähigkeit, haben aus den Spaltungsproducten niederen Moleculargewichtes Ureiweiss wieder synthetisch aufzubauen, ähnlich sicher, wie in der Leber aus Traubenzucker die thierische Stärke, das Glykogen (S. 688) entsteht.

Viele aber nicht alle bisher als Eiweiss angesprochenen Stoffe spalten durch Säuren Zucker ab und sind demnach Glucoside[1]) (Z. physiol. Ch. **12**, 389).

1. **Albumine**, *löslich in Wasser*, verdünnten Säuren und Alkalien, verdünnten und gesättigten neutralen Lösungen von Chlornatrium oder Magnesiumsulfat. Bei Gegenwart von Essigsäure werden die Albumine durch Sättigung mit ClNa, SO_4Mg, $SO_4(NH_4)_2$ vollständig ausgefällt. Durch Erwärmen mit Natronlauge entsteht aus Albumin eine Lösung der Natronsalze der in Wasser unlöslichen Protalbinsäure und der in Wasser löslichen Lysalbinsäure (B. **35**, 2195). *Durch Erhitzen* werden die Albumine bei Gegenwart von Neutralsalzen *coagulirt*. Hierher gehört Serum-, Eier- und Lactalbumin, sowie das Pflanzenalbumin.

2. **Globuline**, *unlöslich in Wasser*, löslich in verdünnten Säuren und Alkalien sowie in verdünnter Lösung von Chlornatrium und Magnesiumsulfat. Diese Lösungen werden durch Kochen coagulirt, durch gesättigte $SO_4(NH_4)_2$- und Magnesiumsulfatlösung bei 30° ohne Aenderung der Eigenschaften gefällt. Hierher gehört: **Myosin** und **Muskulin** (Muskeln), **Fibrinogen** (im lebendigen

[1]) The Physiology of the Carbohydrates von Pavy, deutsch von Karl Grube (1895).

Blut) mit Fibrinferment sich in Fibrin verwandelnd, **Fibringlobulin, Serumglobulin, Krystalllinsenglobulin** und **Vitellin.**

3. Die **Kleberproteïne** sind ausgezeichnet durch ihre physikalischen Eigenschaften, indem sie im wasserhaltigen Zustande zähe, teigige, elastische Massen bilden; im Getreidemehl und nirgends anderswo vorkommend, sind sie die wesentliche Voraussetzung für die Brotbereitung. Der Kleber ist in Wasser unlöslich, etwas löslich aber in Wasser, das sehr wenig verdünnte Säure oder Aetzkali enthält. Characteristisch ist die Löslichkeit der Kleberproteïne im Weingeist (60—70 Volumpct.). Einige Kleberproteïne liefern bei der Spaltung grosse Mengen von Glutaminsäure. So erhielt Ritthausen aus dem **Mucedin** nicht weniger als 25 pct. Glutaminsäure (s. Ritthausen a. a. O. S. 222). Möglicherweise gehören die Kleberproteïne schon zu den durch Fermente veränderten Eiweissstoffen.

4. **Acidalbumine** oder **Syntonine,** *unlöslich in Wasser* und Salzen, löslich in verdünnter Salzsäure oder Sodalösung, fällbar durch Mineralsäuren im Ueberschuss, treiben keine Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk, in saurer Lösung durch Sättigung mit neutral reagirenden Salzen der Alkalien und alkalischen Erden fällbar. Durch Aetzkali in Albuminat übergehend. Die Acidalbumine entstehen durch eingreifendes Behandeln der natürlichen Eiweissstoffe mit Salzsäure oder auch mit anderen Säuren (B. **28**, R. 858).

5. **Albuminate,** *unlöslich in Wasser* und Salzen, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren und Sodalösung, fällbar durch Mineralsäuren im Ueberschuss, treiben Kohlensäure aus kohlensaurem Kalk. Aus saurer sowie aus alkalischer Lösung durch Sättigung mit den Lösungen neutraler Salze der Alkalien und alkalischen Erden ohne Aenderung fällbar. Die Albuminate entstehen durch Behandlung von Albumin, Globulin u. s. w. mit Aetzkali (s. o.). Sie können durch Mineralsäuren nicht in Acidalbumin verwandelt werden, sowie die Verbindung eines Acidalbumines mit Alkali kein Alkali-Albuminat ist. Denn die durch eingreifende Behandlung der Eiweissstoffe mit Mineralsäuren und Alkalien erzeugten Abänderungen sind ganz verschiedene Körper.

6. **Coagulirte Albuminstoffe.** Unlöslich in Wasser und Salzlösungen, ebenso kaum löslich in verdünnten Säuren. Aus anderen Eiweissstoffen durch Erhitzen, Alkohol, gewisse Mineralsäuren und Metallsalze erzeugt.

7. **Fibrine,** *unlöslich in Wasser*, kaum löslich in der Lösung von Chlornatrium und anderen Salzen oder in verdünnten Säuren, aus dem Fibrinogen, einer Globulinsubstanz, durch ein Ferment (*Thrombin*) im entleerten Blut sich bildend. Der Vorgang der Blutgerinnung wird nach den Untersuchungen von Schmiedeberg durch folgende Gleichung ausgedrückt (Arch. exp. Path. **31**, 8):

$$\underset{\text{Fibrinogen}}{(C_{111}H_{168}N_{30}SO_{35})_2} + H_2O = \underset{\text{Fibrin}}{C_{108}H_{162}N_{30}SO_{34}} + \underset{\text{Fibrinoglobulin.}}{C_{114}H_{176}N_{30}SO_{37}}$$

8. **Propeptone** oder **Albumosen** (B. **29**, R. 518). Einige durch die Enzyme des Magensaftes oder Bauchspeichels aus den Eiweisskörpern durch hydrolytische Spaltung bei der Verdauung erzeugte Modificationen. Das Eiweiss durchläuft hierbei eine Reihe von Veränderungen, indem aus in Wasser unlöslichen Modificationen solche entstehen, welche in Wasser, das Neutralsalz enthält, oder auch in reinem Wasser löslich sind, aber noch durch Salpetersäure oder Essigsäure und Ferrocyankalium anfänglich, aber nicht mehr gefällt werden, wenn die Verdauung länger gedauert hat. Die Albumosen werden aus dem Verdauungsgemisch weder durch Neutralisation noch durch Kochen, wohl aber durch eine etwas Essigsäure enthaltende gesättigte Lösung

von Ammoniumsulfat vollständig gefällt. Bemerkenswerth ist ferner: »Die Albumosen lassen sich weder durch Aufkochen ihrer neutralen oder angesäuerten wässerigen Lösung noch beliebig lange Alkoholeinwirkung coaguliren, wiewohl sie in starkem Alkohol unlöslich sind und durch diesen gefällt werden.« [1]) Sie verwandeln sich schliesslich durch fortgesetzte Verdauung in:

9. **Peptone,** welche in Wasser, Säuren, Alkalien und Salzen der leichten Metalle durchaus löslich sind und weder durch Erhitzen, noch Salpetersäure, noch Essigsäure und Ferrocyankalium, noch durch Ammoniumsulfat aus ihren Lösungen ausgeschieden werden. Gefällt werden die Peptone durch Phosphorwolframsäure bei Gegenwart von Salzsäure, Quecksilberchlorid, basisches Bleiacetat, Alkohol u. s. w. oft unvollständig.

Durch Einwirkung des Magensaftes, d. h. von *Pepsin* und verdünnter Salzsäure bei 30—40° werden die Eiweissstoffe gelöst, verdaut und zunächst in Syntonine oder Acidalbumine, dann in Albumosen oder Propeptone und endlich in die sog. Peptone verwandelt, die in Wasser leicht löslich sind, durch Erhitzen nicht coagulirt und durch die meisten Reagentien nicht gefällt werden (B. **16**, 1152; **17**, R. 79). Moleculargewicht und Constitution der Peptone s. B. **25**, R. 643; **26**, R. 22. Die bei der Verdauung eintretende Verminderung des Moleculargewichtes beweist, dass das Eiweissmolecül gespalten wird. Dass es sich um Hydrolyse handelt, folgt daraus am sichersten, dass durch salpetrige Säure viel weniger Stickstoff aus Eiweiss als aus Albumosen oder Peptonen entbunden werden kann, sowie daraus, dass durch Kochen mit Säuren ohne Fermente, durch blosse Erhitzung bei Gegenwart von Wasser dieselben Stoffe wie durch Verdauung erhalten werden können. Uebrigens erzeugt auch das Enzym des Pankreas, sowie die Fermente der Fäulniss ächtes Pepton aus Eiweiss. Das Enzym des Magensaftes wirkt nicht in neutraler Lösung, wohl aber das des Bauchspeichels, führt aber nach der bedeutungsvollen Entdeckung von Hedin (Dubois-Reymond's Arch. 1891, 273), Kutscher (Z. physiol. Ch. **25**, 195), Kossel (Z. physiol. Ch. **25**, 194), die Eiweissstoffe nicht bloss wie der Magensaft zu Pepton, sondern spaltet dieselben auf bis zu den Amidosäuren und Basen. Bemerkenswerth ist es deshalb, dass wenigstens bei den Fleischfressern die reine Fleischnahrung nur im Magen aufgelöst wird (Pflüger's Arch. **77**, 488).

Es gibt nun noch eine ganze Reihe dem Eiweiss mehr oder weniger nahe stehender Körper. Einige sind complicirter als das Eiweiss selbst zusammengesetzt, weil sie Eiweissverbindungen sind. Andere tragen den Character eines mehr oder weniger vorgeschrittenen Abbaues des Eiweissmolecüles.

Zu ersteren gehören:

A. Die Glycoproteïde liefern beim Kochen mit Mineralsäuren Eiweissstoffe einerseits und Zucker oder amidirte Kohlenhydrate andererseits. Eichwald, A. **134**. Pavy, s. S. 696, Anm. Hofmeister, Z. physiol. Ch. **24**, 169. Müller und J. Seemann, Deutsche med. Wochenschr. 1899, Nr. 13. Seemann, Arch. f. Verdauungskrankheiten IV (1898). Verschiedene Arten von Glycoproteïden sind:

1. Die Glycoproteïne, welche durch alle Reactionen und durch die procentige Elementarzusammensetzung mit den ächten kohlenhydratfreien Eiweisskörpern fast vollkommen übereinstimmen. Hierher gehört das Ovalbumin im Vogelei (Hofmeister, Z. physiol. Ch. **24**, 169). Diese Gruppe der Glycopro-

[1]) Lehrbuch der physiologischen Chemie von R. Neumeister, S. 229 (1897).

teïne gilt nicht für sicher, einmal wegen unreinen Ausgangsmaterials und dann weil das Ovalbumin aus Glycosid(Ovomukoïd)haltiger Lösung auskrystallisirt worden ist, weil so zuverlässige Chemiker wie K. Mörner oder Spenzer aus gereinigtem Ovalbumin kein Kohlenhydrat erhalten konnten und weil die Glycoproteïne durch die procentige Elementarzusammensetzung und alle sonstigen Reactionen mit den kohlenhydratfreien Eiweissstoffen fast vollkommen übereinstimmen.

2. Die Mucine, ärmer an Kohlenstoff und besonders an Stickstoff, reicher an Sauerstoff als die Glycoproteïne, wahrscheinlich wegen grösseren Gehaltes an Kohlenhydrat, gerinnen beim Kochen in neutraler und schwach alkalischer Lösung nicht, ebensowenig durch Essigsäure und Ferrocyankalium bei Gegenwart von Chlornatrium, und werden durch Essigsäure im Ueberschuss ausgeschieden. Sie bilden fadenziehende Lösungen.

3. Die Chondroglycoproteïde sind Verbindungen von Eiweiss oder Leim mit Chondroïtinschwefelsäure (S. 703).

4. Die Mucoïde, Mucinogene und Hyalogene umfassen eine grosse Zahl hierhergehöriger, noch sehr wenig untersuchter Glycoproteïde z. B. Ovomukoïd, Pseudomucin der Ovarialcysten u. s. w.

B. Die Phosphorproteïde sind Eiweissstoffe, in denen Phosphorsäure eigenthümlich chemisch gebunden ist.

Man unterscheidet: 1. Die Nucleïne. Bei der Auflösung verschiedener Zellsubstanzen im Magensaft hinterbleibt nach Miescher (Hoppe-Seyler's Med.-chem. Untersuchung S. 451) ein ungelöster Bestandtheil des Zellkerns: Nucleïn, das durch Lösen in verdünnten Alkalien, Fällung durch verdünnte Säuren und Waschen mit Alkohol und Aether gereinigt wird. Durch kochende Mineralsäuren oder Alkalien werden die Nucleïne gespalten in Eiweiss und in die sogenannte Nucleïnsäure. Diese zerfällt durch Kochen mit Mineralsäuren in Phosphorsäure, Uracile (vgl. Thymin S. 598), Purinbasen (vgl. Xanthin, Guanin, Adenin, Hypoxanthin S. 611) und andere noch nicht genauer gekannte Basen wie Cytosin $C_{21}H_{30}N_{16}O_4$, Nucleosin $C_5H_6N_2O_2$, beide krystallisirbar. Nach Liebermann ist Metaphosphorsäure im Nucleïn enthalten (B. **21**, 102). Einige Nucleïne liefern auch Kohlenhydrate bei der Spaltung: Hexosen und Pentosen (vgl. l-Xylose S. 640). Die Nucleïnsäuren geben in saurer Lösung mit Eiweiss Niederschläge, welche als Nucleïne aufgefasst werden (Z. physiol. Ch. **22**, 80).

2. Para- oder Pseudo-Nucleïne unterscheiden sich dadurch, dass sie zwar bei Behandlung mit kochender Mineralsäure Eiweiss und Phosphorsäure, aber keine Purinbasen liefern. Solche Nucleïne lassen sich durch Einwirkung von Metaphosphorsäure aus Eiweiss künstlich herstellen (Pflüger's Arch. **47**, 155. B. **21**, 598). Eiweissstoffe, welche bei der Pepsinverdauung als unverdaute Reste solche Paranucleïne liefern, nennt man Nucleoalbumine, zu denen das Caseïn der Milch gehört.

Caseïn, von der procentischen Elementarzusammensetzung der Eiweissstoffe, aber mit 0,85 pct. Phosphor ist in salzartiger Bindung in der Milch gelöst. Durch verdünnte Säuren wird es daraus gefällt, weil es in Wasser unlöslich ist. Durch Lösen mit Alkali und Fällen mit Säuren wird es gereinigt. Durch ClNa oder SO_4Mg in Substanz wird es auch ohne Veränderung aus seiner Lösung gefällt und durch Wiederholung dieses Verfahrens gereinigt. — Mineralsäuren im Ueberschuss fällen Caseïnlösungen. Durch Zersetzung des Caseïns mit conc. Salzsäure wird Glycocoll, Aminovaleriansäure (Leucin) Pyr-

rolidin-α-carbonsäure, Phenylalanin neben anderen Producten erhalten (C. 1901 II, 691). Ueber Chlorcaseïne und deren Spaltungsproducte s. C. 1901 II, 690.

Die Lösungen der Alkali- und Kalksalze des Caseïnes gerinnen nicht beim Erhitzen.

Eine kalkfreie Lösung von Caseïn gerinnt nicht mit Lab; wohl aber nach Zusatz eines Kalksalzes und zwar auch dann, wenn man vorher das Lab durch Kochen unwirksam gemacht hat. Lab bewirkt wahrscheinlich eine Spaltung des Caseïns in einen sich ausscheidenden. Eiweissstoff (Paracaseïn) und einen in Lösung bleibenden (Molkeneiweiss).

Das bei der Verdauung von Caseïn mit Magensaft zuerst hinterbleibende Paranucleïn wird endlich doch vollständig gelöst (Salkowsky, Pflüger's Arch. 59, 225).

Die mit der Phosphorsäure in näherer Bindung stehenden Bezirke des Eiweissmolecüles sind also für die hydrolytische Spaltung nur schwer angreifbar. Diese in einer gewissen Periode der Spaltung hinterbleibenden Reste sind also Paranucleïne, und werden ächte Nucleïne genannt, wenn sie auch Xanthinbasen enthalten.

C. Eine hervorragende Wichtigkeit in physiologischer Beziehung beansprucht das Hämoglobin, welches auch chemisch eingehender untersucht ist.

Hämoglobine: Die Oxyhämoglobine finden sich im arteriellen Blute der Thiere und können aus einer wässrigen Lösung der Blutkörperchen, nachdem ihr durch Ausschütteln mit Aether Cholesterin und Lecithin entzogen wurde, durch Zusatz von Alkohol bei Abkühlung krystallisirt erhalten werden. Die aus dem Blute verschiedener Thiere abgeschiedenen Oxyhämoglobine zeigen einige Verschiedenheiten, namentlich in ihrer Krystallform. Ihre Elementarzusammensetzung stimmt sehr nahe mit der des Eiweisses überein, unterscheidet sich von diesem durch einen Gehalt von 0,4 pct. Eisen. Berechnet man unter der Voraussetzung, dass das Hämoglobin ein Atom Eisen enthält, das Moleculargewicht, so erhält man eine 13000 übersteigende Zahl. Die Hämoglobine bilden hellrothe krystallinische Pulver, sind in kaltem Wasser leicht löslich und werden durch Alkohol wieder krystallinisch gefällt. Durch Auspumpen der wässerigen Lösung von Oxyhämoglobin unter der Luftpumpe oder durch Reductionsmittel (Schwefelammonium) verliert es Sauerstoff und geht in Hämoglobin über, das auch im venösen Blut enthalten ist und krystallisirt abgeschieden werden kann (B. 19, 128). Die wässerige Lösung von Hämoglobin nimmt rasch an der Luft Sauerstoff auf und geht wieder in Oxyhämoglobin über. Beide Körper zeigen in wässeriger Lösung characteristische Absorptionsspectren, durch welche sie leicht unterschieden werden können.

Leitet man in die Lösung von Oxyhämoglobin (defibrinirtes Blut) Kohlenoxydgas, so wird ebenfalls Sauerstoff verdrängt unter Bildung von Kohlenoxyd-Hämoglobin, das in grossen, bläulich gefärbten Krystallen erhalten werden kann. Es erklärt sich hieraus die giftige Wirkung des Kohlenoxydgases. Die bläulich rothe Lösung von Kohlenoxyd-Hämoglobin zeigt wie das Oxyhämoglobin zwischen den Fraunhofer'schen Linien D u. E zwei characteristische Absorptionsstreifen, die durch Zusatz von Schwefelammonium nicht verschwinden (Unterschied von Oxyhämoglobin). Das sauerstofffreie Hämoglobin hat nur ein Absorptionsband zwischen D u. E. $=CO$ und O_2 vertreten sich bei der Verbindung mit Hämoglobin nach gleichem

Volum; folglich handelt es sich nicht um Molecular, sondern atomistische Bindung Hb=CO und $Hb\langle^{O}_{O}$. Denn CO ist bivalent. Diese Verbindungen sind über 0° in Dissociation.

Beim Erwärmen auf 70° oder durch Einwirkung von Säuren oder Alkalien wird Oxyhämoglobin in Eiweissstoffe, Fettsäuren und in den Farbstoff Hämatochromogen gespalten, das in Berührung mit freiem Sauerstoff in Hämatin übergeht. Es enthält 9 pct. Eisen und entspricht nach Hoppe-Seyler der Formel $C_{34}H_{35}FeN_4O_5$, $C_{32}H_{32}N_4FeO_4$ nach Nencki und Sieber, $C_{32}H_{34}N_4FeO_3$ nach Hüfner und Küster u. s. w.

Fügt man zu Oxyhämoglobin (oder zu eingetrocknetem Blut) einen Tropfen Eisessig und sehr wenig Kochsalz und erwärmt, so bilden sich mikroskopische rothbraune Krystalle von **Hämin** oder *Hämatinchlorid* $C_{32}H_{31}N_4O_3FeCl$ (B. **29**, 2877); durch Alkalien wird aus ihnen **Hämatin** $C_{32}H_{31}N_4O_3FeOH$ abgeschieden. Die Bildung dieser Krystalle dient als empfindliche Reaction zum Nachweise von Blut. Die Structurformel des Hämatins scheint der Aufklärung nahe zu sein:

Durch Oxydation mit Kaliumdichromat wird das Hämatin zu dem **Imid** der dreibasischen **Hämatinsäure** $\begin{matrix} CH_3C\_CO \\ COOHCH_2CH_2.\ddot{C}\_CO \end{matrix}\!\!>NH$ (?), F. 114°, abgebaut, das durch Alkalibehandlung die entsprechende Anhydridsäure $C_5H_7(COOH)(CO)_2O$, F. 97°, liefert, beim Erhitzen über 120° CO_2 abspaltet und in das Imid einer zweibasischen Säure, der *Methylaethylmaleïnsäure* übergeht (A. **315**, 174; B. **35**, 2948).

Behandelt man das Hämatin mit Bromwasserstoff, so liefert es unter Abspaltung des Eisens: **Hämatoporphyrin** $C_{16}H_{18}N_2O_3$, durch gelinde Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphoniumjodid entsteht **Mesoporphyrin** $C_{16}H_{18}N_2O_2$, bei energischerer Behandlung aber ein sauerstofffreies, flüchtiges, sehr leicht veränderliches Oel, das sog. **Haemopyrrol** $C_8H_{13}N$, das wahrscheinlich als ein alkylirtes (Methylpropyl-?) Pyrrol (Bd. II) zu betrachten ist und dessen Bildung mit dem Auftreten alkylirter Maleïnsäuren beim oxydativen Abbau des Hämatins (s. o.) wohl in Einklang zu bringen ist (B. **34**, 997).

Das Hämatoporphyrin (und Mesoporphyrin) ist nahe verwandt mit dem **Phylloporphyrin**, welches durch Natronschmelze aus **Phyllocyanin** entsteht, dem Umwandlungsproduct von **Chlorophyll** (B. II) mit starken Säuren:

Hämatoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_3$
(Mesoporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O_2$)
Phylloporphyrin $C_{16}H_{18}N_2O$.

Die Absorptionsspectren der neutralen und sauren Lösungen für Hämato- und Phylloporphyrin sind identisch und unterscheiden sich nur dadurch von einander, »dass die Bänder des Hämatoporphyrins eine Idee nach dem Roth verschoben sind«. Beide Körper stehen vielleicht in einem ähnlichen Verhältniss, wie beispielsweise »Purpurin zu Oxyanthrachinon«, d. h. beide Körper sind »verschiedene Oxydationsstufen einer und derselben Kernsubstanz«. Dementsprechend liefert auch Phylloporphyrin bei der Reduction mit HJ-Säure Hämopyrrol (s. o.) (E. Schunck u. L. Marchlewski, A. **290**, 306; B. **29**, 2877; **34**, 1687).

Der hierdurch festgestellten Verwandtschaft des Hämoglobins und Chlorophylls entspricht die analoge physiologische Leistung, der zufolge das Hämoglobin freien Sauerstoff aus der eingeathmeten Luft in den Lungen anzieht und während des Kreislaufs in den Organen zur Befriedigung des Sauerstoffbedürfnisses wieder entlässt, während das Chlorophyll der Pflanzen den Sauer-

stoff aus Kohlensäure und Wasser entbindet und für das thierische Leben wieder zur Verfügung stellt. Da die niederen Pilze ohne Chlorophyll aus sehr vielen Molecülen, die die Gruppe CH_2 und CHOH enthalten, Kohlenhydrate, Fette und Eiweisskörper aufzubauen vermögen, so unterliegt es keinem Zweifel, dass die synthetische Arbeit durch die lebendige Zellsubstanz ausgeführt wird, der in den grünen Pflanzentheilen durch die Reduction die hierzu nothwendigen Atomgruppen geliefert werden (Privatmittheilung von E. Pflüger).

Zu den durch Abbau des Eiweissmolecüles entstandenen, die Eiweissnatur noch in abgeschwächter Modification tragenden Substanzen gehören die

Leimsubstanzen (bezw. Derivate der Intercellularsubstanzen).

Als leimgebende Substanzen bezeichnet man gewisse stickstoffhaltige thierische Gewebe, welche beim Kochen mit Wasser dadurch Tischlerleim (*Glutin*) liefern, dass der grösste Theil der Intercellularsubstanz — die eigentliche collagene Substanz — sich auflöst.

Dass diese sich aus Eiweiss bildet, folgt daraus, dass sie im Vogelei vor der Bebrütung nicht vorhanden ist und mit der Entwicklung erst im Embryo entsteht, ferner daraus, dass die Jungen der Herbivoren, welche als Nahrung nur Muttermilch geniessen, die keinen Leim enthält, doch in ihrem Körper grosse Mengen leimgebenden Gewebes fortwährend erzeugen.

Glutin, *Gelatine*, *Knochen-* oder auch *Bindegewebeleim*, quillt in kaltem Wasser, löst sich beim Kochen zu einer klebrigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder zu einer Gallerte erstarrt. Durch concentrirte Essigsäure oder Kochen mit wenig Salpetersäure verliert die Lösung die Eigenschaft zu gelatiniren (flüssiger Leim).

Der Leim hat nahezu die procentische Elementarzusammensetzung der Eiweissstoffe, nur ist er ärmer an Schwefel. Die Lösungen des Leims drehen die Ebene des polarisirten Lichtes nach links. Durch hydrolytische Spaltung liefert er dieselben Zersetzungsproducte wie das Eiweiss — aber kein Tyrosin und bei der Fäulniss weder Tyrosin, noch Indol, noch Skatol. Wohl aber ist durch Oxydation Benzoësäure erhalten worden (Drechsel in Ladenburg's Handwörterbuch 3. Maly, Monatshefte f. Chem. **10**, 26). Leimlösungen werden gefällt von Essigsäure + ClNa oder + Ferrocyankalium, im Ueberschuss der letzteren löslich, ferner durch $HgCl_2$ + ClH oder + ClNa, durch Metaphosphorsäure oder Phosphorwolframsäure + ClH oder Kaliumquecksilberjodid + ClH, durch Ammoniumsulfat-saturation.

Durch Gerbsäure wird aus der wässerigen Lösung gerbsaurer Leim als gelblicher zäher Niederschlag gefällt. Ebenso verbinden sich auch die leimgebenden Substanzen mit Gerbsäure und bilden Leder. Leimlösungen geben sowohl die Millon'sche wie die Biuretreaction, abgeschwächt die Xanthoproteïnsäurefärbung.

Beim Kochen von Gelatine mit verdünnter Schwefelsäure entstehen Glycocoll (S. 411), Leucin (S. 415) und α-Pyrrolidincarbonsäure, in geringerer Menge auch Alanin, Phenylalanin, Asparagin- und Glutaminsäure (C. **1902** I, 1018) durch Oxydation mit angesäuerter H_2O_2-Lösung entsteht, wahrscheinlich durch Abbau des Leucins: Aceton und Isovaleraldehyd (C. **1902** II, 340). Durch Erhitzen von Glutin mit Salzsäure auf dem Wasserbad erhält man in wasserfreiem Methyl-

und Aethylalkohol lösliche Glutinpeptonchlorhydrate, aus denen man die **Glutinpeptone** gewinnen kann. Durch trockene Destillation werden Pyrrol und Pyridinbasen gebildet (Knochenöl). Das Glutinpepton enthält, wie sein Verhalten gegen salpetrige Säure beweist, mindestens drei verschiedene Arten von N-Atomen, von denen die eine als NH_2, die zweite als NH, die dritte als tertiäres N-Atom vorhanden ist (B. **29**, 1084).

Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf das Umwandlungsproduct von Gelatine durch alkoholische Salzsäure entsteht eine den Diazofettsäureestern (S. 427) ganz ähnliche Substanz $C_5H_6N_2O_3$, vielleicht **Diazooxyacrylsäureester** $CN_2:C(OH).CO_2.C_2H_5$ (B. **19**, 850).

Obwohl das Glutin in seiner Zusammensetzung dem Eiweiss sehr ähnlich ist, vermag es doch die specifischen Functionen des Eiweiss im thierischen Stoffwechsel nicht zu vertreten.

Je nach der Einlagerung besonderer Stoffe in jene leimgebenden Gewebe durch Kalk- und Magnesiumsalze, durch Fett u. s. w. entsteht das Knochen-, Fett- und Knorpelgewebe.

„Der durch Kochen des gemeinen Knorpels gewonnene Knorpelleim oder das **Chondrin** der Autoren besteht aus einem Gemenge von Glutin und gewissen Verbindungen der Chondroïtinschwefelsäure mit leim- und eiweissartigen Stoffen einerseits und mit Alkalien andrerseits." (Schmiedeberg: Arch. exp. Pathol. u. Pharmakol. **28**; Mörner: siehe S. 655, Anm.: Hammarsten, S. 322.

Die Constitution der Chondroïtinschwefelsäure ist nach Schmiedeberg:

$$\begin{array}{l} CO.CO.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_2 \\ CH.N:CH[CHOH]_4.CO_2H \\ [CHOH]_3 \\ CH_2.O.SO_3H. \end{array}$$

Wahrscheinlich ist die Säure ein Condensationsproduct der Schwefelsäure, der Essigsäure, der Glucuronsäure und des Glucosamins. Künstliche Gemenge von Glutin und chondroïtinschwefelsauren Salzen geben die Reaction des sog. Chondrines. — Das in concentrisch geschichteten Körnchen und in der Arterienwand vorkommende Amyloïd gehört zu den Chondroproteïden und enthält auch Chondroïtinschwefelsäure.

Zu den Cuticularsubstanzen gehört auch das **Chitin**, welches den Hauptbestandtheil der Schalen der Krebse, Hummern und anderer Gliederthiere bildet. Nach Krawkow (Z. f. Biol. **29**, 177) soll das Chitin in den Schalen an eine eiweissartige Substanz gebunden sein und in verschiedenen Modificationen vorkommen. Bemerkenswerth ist es, dass der Stickstoff auch im Chitin in Form von *Glucosamin* (S. 657) enthalten ist, da nach Ledderhose (Z. physiol. Ch. **2**, 224) durch Spaltung des Chitins mit Salzsäure Glucosamin und Essigsäure entstehen. Demgemäss darf nach Schmiedeberg a. a. O. die Gleichung gelten:

$$\underset{\text{Chitin}}{C_{18}H_{30}N_2O_{12}} + 4H_2O = \underset{\text{Glucosamin}}{2C_6H_{13}NO_5} + \underset{\text{Essigsäure.}}{3CH_3CO_2H}$$

Beim Erhitzen von Chitin mit schmelzendem Kali auf 184° geht es in Essigsäure und **Chitosan** über, letzteres spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Essigsäure und Glucosamin (B. **28**, 82). Die Gerüstsubstanz der Pilze ist wahrscheinlich identisch mit Chitin, das daraus mit Kali erhaltene **Mycosin** identisch mit Chitosan (B. **28**, 821; R. 476).

Zu den abgebauten Eiweissmolecülen müssen ferner gezählt werden das **Elastin**, das sich vom Eiweiss durch geringen Schwefelgehalt unterscheidet, sowie das **Keratin** oder der **Hornstoff**, die Hauptsubstanz der Haare, Nägel u. s. w., die einen sehr wechselnden, zuweilen sehr hohen Schwefelgehalt (0,7 bis 5,0 pct.) (B. **28**, R. 561) besitzt, aber trotzdem in der procentischen Zusammensetzung der des Eiweisses sehr nahe steht. Keratin liefert fast dieselben Zersetzungsproducte wie Eiweiss z. B. auch *Leucin* und *Tyrosin*, ferner *Serin* (B. **35**, 2660). Elastin und Keratin sind schwerer löslich und zersetzbar als die ächten Eiweisssubstanzen. Elastin ist durch Pepsin und Trypsin verdaulich, Keratin aber nicht.

Verwandt mit diesen Substanzen ist ferner das **Fibroïn**, der Hauptbestandtheil der Seide, welche ausserdem noch den *Seidenleim* enthält, dessen wichtigstes Spaltungsproduct das *Serin* (S. 567) ist. Das Fibroïn wird durch Stehen seiner Lösung in kalter conc. Salzsäure in einen peptonartigen Körper umgewandelt, aus welchem durch Behandlung mit Trypsin zunächst nur *Tyrosin* abgespalten wird. Der noch peptonartige Rest wird durch Säuren oder Alkalien in *Glycocoll* und *Alanin*, bez. Glycylalanin (vgl. Glycylglycin S. 416) zerlegt (Ch. Zt. 1902, 940).

Die von Miescher (Arbeiten: Leipzig 1897) entdeckten **Protamine**, durch Behandlung von Fischsperma mit Mineralsäuren erhalten, liefern durch hydrolytische Spaltung und Trypsin: *Lysin*, *Arginin* und *Hystidin* (Kossel, Z. physiol. Ch. **25**, 165; B. **34**, 3233). Die Protamine sind frei von Schwefel und Phosphor, geben nicht die Millon'sche Reaction, wohl aber die Biuretprobe.

Ungeformte Fermente oder Enzyme.

Die ungeformten Fermente, welche bei der Gährung, manchen Fäulnissprocessen und der Verdauung eine wichtige Rolle spielen, werden von den thierischen und pflanzlichen Zellen gebildet. Sie sind von unbekannter Constitution, in Wasser löslich und verlieren durch kochendes Wasser ihre Wirksamkeit. Sie wirken wie es scheint nur durch Hydrolyse. Auffallend ist, dass für die hydrolytische Spaltung verschiedener Stoffe fast immer verschiedene Enzyme vorhanden sind. So bewirkt Pepsin und Trypsin zwar die hydrolytische Spaltung von Eiweiss, keineswegs aber die von Fett oder Stärke. So bewirkt das diastatische Ferment der Speicheldrüsen die hydrolytische Spaltung der Stärke, keineswegs die der Fette u. s. w. Von bestimmendem Einfluss auf die Wirkung der Enzyme ist die Configuration der Glycoside (B. **28**, 984, 1429). Pflanzlichen Ursprungs sind: *Invertin*, *Diastase* (S. 135), das in bitteren Mandeln enthaltene *Emulsin* oder *Synaptase*, das im Senfsamen vorhandene *Myrosin*, das aus den Früchten des Melonenbaums gewonnene *Papayotin*, welches eine weitgehende Eiweissspaltung zu bewirken vermag (B. **35**, 695), u. a. m.

Gallenstoffe.

In der Galle, dem flüssigen Secrete der Leber, welches die Emulsionirung und Resorption der Fette unterstützt, finden sich

die Natriumsalze einer zusammengehörigen Reihe eigenthümlicher Säuren, von denen am besten bekannt sind: die Glycocholsäure und die Taurocholsäure; ferner Lecithin (S. 559), Cholesterin und einige Gallenfarbstoffe: *Bilirubin, Biliverdin,* über deren Abstammung verschiedene Ansichten bestehen und deren genetische Beziehungen zu den Eiweisskörpern nicht festgestellt sind.

Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ (B. **27**, 1339; **28**, R. 332; **29**, R. 142), wasserfrei F. 195°, ist eine einbasische Säure, die als Spaltungsproduct der Glycocholsäure neben *Glycocoll* und der Taurocholsäure neben *Taurin* erhalten wird. Glyco- und Taurocholsäure sind als Natriumsalze in der Galle enthalten. Neben der Cholalsäure wurde noch die **Choleïnsäure** $C_{24}H_{40}O_4$ und die **Fellinsäure** $C_{23}H_{38}O_4$ bei der Cholalsäuredarstellung aufgefunden. Mit Jod bildet die Cholalsäure eine der Jodstärke ähnliche blaue Verbindung (B. **28**, 783; R. 720). (Ueber die Oxydation der Cholsäure s. B. **32**, 683).

Glycocholsäure $C_{24}H_{39}O_4.NH.CH_2CO_2H$, F. 133°, zerfällt mit Alkalilauge gekocht in Cholalsäure und Glycocoll (S. 411).

Taurocholsäure $C_{24}H_{39}O_4.NH.CH_2CH_2SO_3H$ (ταῦρος Ochse, χολή Galle), leicht löslich in Wasser und Alkohol, zerfällt mit Wasser gekocht in Cholalsäure und Taurin (S. 352).

Cholesterin $C_{27}H_{45}.OH$, ein einsäuriger Alkohol, der sich ausser in der Galle, auch im Blut, im Gehirn, im Eigelb und im Wollfett (στέαρ Talg) findet. Es krystallisirt mit H_2O, schmilzt wasserfrei bei 145° und destillirt gegen 360° fast unzersetzt. Es löst sich in Alkohol, daraus in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirend, die sich fettig anfühlen und scheidet sich aus Aether in Prismen aus. Aus seinem Chlorid wird durch Reduction das Cholesten $C_{27}H_{46}$, F. 90°, erhalten (B. **27**, R. 301). Ueber die Oxydationsproducte des Cholesterins s. B. **29**, R. 906.

Die Ester des Cholesterins und des Isocholesterins (F. 138°) mit höheren Fettsäuren bilden das Lanolin oder Wollfett, das in der rohen Schafwolle vorkommt und als Salbenfett verwendet durch die Eigenschaft ausgezeichnet ist durch die Haut aufgenommen zu werden.

In der bei der Verseifung des Wollfettwachses entstehenden Seifenmasse wurden **Lanocerinsäure** $C_{30}H_{60}O_4$, F. 104°, **Lanopalminsäure** $C_{16}H_{32}O_3$, F. 87°, Myristinsäure (S. 288) und **Carnaubasäure** $C_{24}H_{48}O_2$ gefunden (B. **29**, 2890).

Cholesterinähnliche Substanzen sind auch in Pflanzen aufgefunden worden. Das dem Cholesterin isomere Phytosterin kommt in Pflanzensamen und Keimlingen vor (B. **24**, 187). Das aus dem *Elemiharz* gewonnene α- und β-Amyrin (B. **24**, 3836), sowie das Lupeol (B. **24**, 2709), aus den Samenschalen von *Lupinus luteus* sind cholesterinähnliche Körper.

Berichtigungen.

S. 224 Z. 21 v. u.
S. 328 Z. 10 v. o.
S. 330 Z. 17 v. u.
} liess: Ricinusöl statt Ricinusölsäure.

Alphabetisches Register.

Abkürzungen: sre = säure, verbdgn oder vbdgn = verbindungen.

A.
Ablenkung der Polarisationsebene 67.
Absolute Temperatur 17.
Aceconitsäure 617.
Acediamin 311.
Acetale 139, 217, 223, **228**, 230.
Acetaconitsre 634.
Acet-aldehyd 29, 31, 79, **222**, 281, 284, 338, 340, **448**, 476.
— — -hydrazon 237.
— — -semicarbazon vgl. a. 421, **472**.
Acetaldoxim 236.
Acetalmalonsre 587.
Acetamid 24, 284, **305**.
— -amidin 311.
Acetate 283.
Acet-benzalhydrazin 306.
— -bernsteinsäure-ester **592**, 633.
— — -imid 593.
— -buttersäure 446, 448.
— -bromamid 306.
— -chloramid 306.
— -chloramylamin 306.
— -dibromamid 193.
— -essigester 48, 279, 372, 436, **441**, 513.
— -essigestercarbazon 473
— -essigsre 241, **434**, 590.
— -essigsrealdehyd 369.
— -essigsreamid 442.
— -essigsäurenitril 442.
— -glutarsäureester 594.
— -guanamin 500.
— -hydrazid 306.
— -hydroxamsäure 176, **311**.
Acet-imidoaethylaether 310.
Acetine 558.
Aceto-bromglucose 656.
— -buttersäure 401.
— -butylalkohol 248, **867**.
— -chlorglucose 656.
Acetol 366.
— -aether 366.
Aceton 34, 46, 108, 242, **245**, 284, 435, 555, 571.
— -alkohol 366.
— -aethylmercaptol 249.
— -chlorid 113, **248**.
— -chloroform 142, 245, **891**.
— -dialkylsulfone 249.
— -dibrenztraubensäure 595.
— -dicarbonsre 241, 586, **593**, 633.
— -diessigsäure 595.
— -dioxalester 643.
— -glycerin 560.
Acetonitril 29, **309**, 515.
Acetonitroglucose 657.
Aceton-monocarbonsäure 434.
— -oxalsäure 571.
— -oximethylaether 251.
— -phenylhydrazon 251.
— -semicarbazon **251**, 472.
— -säure 391.
— -superoxyd 247.
— -tricarbonsreester 514, **633**.
— -trisulfosäure 404.
— -uric 391.
Acetonyl-acetessigester 572.
— -aceton **376**, 628.
Acetonyl-aceton-dioxalester 680.
— -acetondioxim 380.
— -acetonosazon 381.
— -acetylaceton 565.
— -harnstoff 469.
— -lävulinsre 572.
— -ursäure 469.
Acetopropylalkohol 367.
Acet-oxim 250.
— -oximsäure 380.
— -oxyloxamid 510.
— -oxylvalerolacton 446.
— -oxymaleïnsreanhydrid 585.
— -oxymesityloxyd 369.
— -propionaldol 365.
— -tricarballylsreester 595, 616, **634**.
Acetursäure 414.
Acetyl-acetessigester 572.
— -aceton **375**, 467, 628.
— — -aethylamin 370.
— — -amin 370.
— — -diaethylamin 370.
— — -chloral 621.
— -acetondioxim 360.
— -acrylsäure 448.
— -aethylcarbinol 367.
— -ameisensäure 431.
— -alanin 414, 433.
— -brenztraubensäure 571.
— — -chloralid 571.
— -bromid 299.
— -buttersäure 448.
— -butyryl 374.
— -butyrylmethan 376.
— -caproyl 374.
— -carbinol **366**, 560.
— -caproylmethan 376.

Acetyl-chlorid 24, 132, 188, **298**, 572.
— -citronensre-ester 633.
— — -anhydrid 633.
— -cyanessigester 590.
— -cyanid 433.
— -cyanimidopropionsre-ester **441**, 590.
— -dibromacrylsre 449.
— -diimidoadipinsreester 441.
— -dimethylacetessigester 572.
— -disulfid 302.
— -dithiourethan 476.
Acetylen 80, 88, 98, **104**, 263.
— -aldehyde 238.
— -alkohole 148.
— -carbonsren 331.
— -dicarbonsre 105, **550**, 591, 617.
— -dichlorid 117.
— -diharnstoff 467.
— -dinitrodiureïn 467.
— -glycole 342.
— -ketone 255.
— -salze 106, 107.
— -tetrabromid **115**, 372.
— -tetrachlorid 114.
Acetyl-formyl 372.
— — -chloridoxim 268.
— — -oxyd 301.
— -glutarsäuren 594.
— -glycocoll 414.
— -glycolsre 394.
— — -nitril 406.
— -glyoxylsäure 571.
— -harnstoff **468**, 489.
— -hyperoxyd 301.
Acetyliden-dichlorid 117.
— -tetrachlorid 114.
Acetyl-imidothiokohlensre 476.
— -isobuttersre 446.
— -isobutyryl 369, **374**.
— — -methan 376.
— -isocaproyl 374.
— -isocyanat 488.
— -isovaleryl 374.
— -jodid 299.
— -laevulinsäure 446.
Acetyl-malonsäure 590.
— -methyl-carbinol 367.
— — -aethylketon 376.
— — -nitrolsäure 433.
— — -propylketon 376.
— -milchsäure 394.
— -oenanthyliden 255.
— -oxycrotonsreester 422
— -propionsäure 445.
— -propionyl 374.
— — -hydrazon 381.
— — -methan 376.
— — -osazon 381.
— -pseudosulfoharnstoff 479.
— -pyrrolidon 420.
— -sulfcarbaminsre 475.
— -sulfid 301, **302**.
— -thiolcarbaminsre 475.
— -tricarballylsre 616.
— -trichlorphenomalsäure 449.
— -urethan **461**, 489.
Achroodextrin 689.
Acidalbumine 697.
Acidylglutarsre 594.
Acidylthiocarbimide 497.
Aconitsäure 617.
Aconsäure 528, 582, **585**.
Acridin 78.
Acrit **645**, 661.
Acroleïn 226, **287**, 555.
— -acetal **288**, 561.
— -ammoniak 238.
— -bromid 238, 660.
Acrose 238, 364, **659**.
Acrylsäure **322**, 395.
Activität, optische 35, 38, 67.
Acyloxyde 299.
Adenin 597, 609, **611**, 699.
Adipindialdehyd 372.
Adipinsre **582**, 643, 678,
Adonit 637.
Aepfelsäure 39, **575**.
Aepfelwein 137.
Aequivalent 23.
Aethal 145.
Aethan 28, 30, 81, 88, 284.
[Aethanal] 222.
[Aethanal-amin] 365.
[— -säure] 425.
[Aethan-dial] 371.
[— -dinitril] 511.
[— -diol] 339.
[— -disäure] **505**.
[— -disulfochlorid] **354**.
[— -disulfosre] 354.
— -hexacarbonsre 681.
[— -nitril] 309.
[Aethanol] 132.
[Aethanolal] 364.
[Aethanolamin] 355.
[Aethanolnitril] 406.
[Aethanoylchlorid] 298.
[Aethan-säure] 281.
[— -disäure] **505**.
[—-thiolsäure] 403.
— -tetracarbonsäure 518, **634**, 680.
— -tricarbonsre 518, **615**, 634.
[Aethen] 52, 98.
Aethenyl, Radical 256.
Aethenyl-amidin 311.
— -amidoxim 312.
— -tricarbonsreester **615**, 644.
— -trichlorid 114.
Aether 23, 149, **151**.
Aether, aceticus 295.
—, bromatus 160.
—, einfache 149.
—, gemischte 149.
—, zusammengesetzte 149.
— -schwefelsäuren 125, **164**.
[Aethin] 52, **104**.
Aethionsäure 354.
Aethoxy-acrylsäure 422.
— -buttersre 325 397.
— -buttersrealdehyd 365.
— -butyronitril 407.
— -chlorbutan 346.
— -fumarsäure 585.
— -glutaconsre 586.
— -isocrotonsre 422.
Aethoxyl-acetessigester 569.
— -aethylamin s. Diaethyl-hydroxylamin.
— -amin 196.

Aethoxyl-chloracetessigester **569**, 620.
— -isobernsteinsre 535, **574**.
— -isocrotonsäureaethylester 422.
— -oxalessigester 628.
— -malonsre **574**, 628.
— -propionsäure 392.
Aethoxy-maleïnsre 585.
— -methylen-acetessigester 570.
— — -acetylaceton 564.
— — -malonsreester 584.
— -pyridin 424.
Aethyl-acet-essigsre 381, 442.
— — -glutarsreester 594.
— -acetondicarbonsre 586.
— -acetylbuttersre 448.
— -acetylen 107, **108**.
— — -carbonsäure 332.
— -adipinsre 532.
— -aethantetracarbonsre 634.
— -äther 24, **151**.
— -aethylen 103.
— -aldehyd s. Acetaldehyd.
— -aldehydhydrazon s. Acetaldehydhydrazon.
— -alkohol 23, 24, 29, 31, 32, 88, **182**, 152, 281.
— -amidovaleriansre 418.
— -amin 29, 32, 132, **190**.
— -benzhydroximessigsre 407.
— -borsäure 205.
— -bromid 160.
— -butyrolacton **401**.
— -caprolacton 402.
— -carbaminsreester 462.
— -carbylamin 29, **273**.
— -chlorid 24, 89, 132, **160**.
— -chlormalonsäureester 574.
— -cyanamid 498.
— -cyanid 309.
— -diacetamid 305.
— -diacetessigester 572.
— -dichloramin 193.
Aethyl-disulfid **170**, 301.
Aethylen 28, 81, **98**.
— -aethenylamidin 360.
-aethylidenaether 343.
— -bernsteinsäure **517**, 634.
— -bromid 98, 105, **348**, 635.
— -chlorhydrin 132, 338, **346**.
— -chlorid 25, 98, 340, **348**, 635.
— -cyanhydrin 406.
— -cyanid 525.
— -diaethyldisulfon 351.
— -diaethylsulfid 351.
— -diamin **360**, 462.
— -dicarbonsäure 35, **534**.
— -diharnstoff 467.
— -dimalonsreester 635.
— -dimethylsulfid 351.
— -dinitramin 360.
— -dinitroharnstoff 467.
— -disulfinsäure **352**, 354.
— -disulfonsäure 354.
— -dithioaethyliden 351.
— -glycol 25, 99, 118, **389**.
— -haloïde 348.
— -harnstoff 467.
— -hydrinsulfosäure 352.
— -imid 192, **361**.
— -jodid 348.
— -mercaptan 350.
— -methylenaether 343.
— -milchsäure 396.
— -oxyd **344**, 575.
— -pseudoharnstoff 472.
— -pseudothioharnstoff 479.
— -rhodanid 494.
— -selencyanid 494.
— -sulfoharnstoff 478.
— -sulfosäure 172.
— -tetracarbonsreester 636.
— -thiohydrat 350.
— -urethan 462.
Aethyl-formamid 262.
— -fumarsäure 443, **548**.
— -glutarsäure 529.
— -glycerin 556.
— —-säure 566.
Aethyl-glycidaether 561.
— -glycolacetal **364**.
— -glycolsre **392**, 428, 628.
— —-methylester 393.
— -harnstoff 466.
— -harnstoffchlorid **463**.
— -hydantoïn 469.
— -hydrazin 195.
— -hydrazinsulfosäure 195.
— -hydroperoxyd **154**.
— -hydroxylamin 196.
— -hydroxylharnstoff 474.
— -hypochlorit 166.
Aethyliden-acetessigester 448.
— -aceton 251.
— -acetpropionat 231.
— -azin 237.
— -bernsteinsre **516**, 546.
— -bromid 230.
— -chlorhydrinacetat 231.
— -chlorid 98, 230, 518.
— -cyanessigester 535.
— -diacetat 215, 223, 231.
— -diaethylaether 228.
— -diaethylsulfon 233.
— -diessigsäure 529.
— -dimalonsreester 535, **635**.
— -dimethylaether 228.
— -disulfosäure 232, **233**.
— -dithioaethyl 233.
— -dithioglycolsre 403.
— -diurethan 462.
— -glutarsre 550.
— -glycol 227.
— -harnstoff 466.
— -imin 235.
— -jodid 230.
— -malonsäure 320, **535**, 635.
— -mercaptal 233.
— -methylbrenzweinsäure 548.
— -methylglutarsre 325, 549.
— -milchsäure **389**, 396.
— —-nitril 406.
— -oxyd 222.
— -phenylhydrazin 237.

Aethyliden-propionsäure 320, 327, 582.
Aethylimidochlorkohlensäureester 472.
Aethylimidopyruvylchlorid 433.
Aethyline 560.
Aethyl-isocyanid 273.
— -isoharnstoff 472.
— -jodid 161.
— -ketol 367.
— -kieselsäure 205.
— -kohlenmonothiolsäure 458.
— -kohlensäure 451.
— -laevulinsäure 446.
— -malonsre 517.
— -mercaptan **168**, 475.
— -methylacetylen 108.
— -methylaether 32, 149, 150, **153**.
— -methylamin 32.
— -methylenamin 234.
— — -ketonsemicarbazon 251.
— -methylglycerinsre 322.
— -methylpropantetracarbonsre 636.
— -methylvalerolacton **402**.
— -nitramin 194.
— -nitrat 139, 162.
— -nitrit 163.
— -nitrolsäure 179.
— -oxalessigsre 591.
— -oxalsäure 507.
— — -anhydrid 508.
— -oxalsäurechlorid 508.
— -oxaminsre 509.
— -oxybuttersäure 397.
— -oxythioharnstoff 479.
— -paraconsäure 582.
— -piperidon 420.
— -propantetracarbonsre 636.
— -propylessigsäure 287.
— -quecksilberhydroxyd 211.
— -schwefelsre 98, 132, 139, 150, **165**.
— -succinaldehyddioxim 380.
Aethyl-succinimid 524.
— -sulfcarbaminsäure-aethylester 475.
— -sulfid 169.
— -sulfit 166.
— -sulfon 171.
— -sulfonessigsäure **404**.
— -sulfonpropionsre **404**.
— -sulfosäure 172.
— -sulfoxyd 171.
— -sulfuran 351.
— -tetronsäure 443, **569**.
— -thionaminsäure 193.
— -thiokohlensäure 458.
— -thiosulfonsreester 173.
— -valerolactam 420.
— -valerolacton 402.
— -wasserstoff 24, **88**, 89.
— -xanthogensre 458, **459**.
Affinitätseinheiten 27.
Agave americana 687.
Agavose 687.
Alakreatin 482.
Alanin **414**, 417, 692.
Alanylalaninester 417.
Albuminate 697.
Albumine 696.
Albuminstoffe 692, coagulirte 696.
Albumosen 697.
Aldazine 237, 638, 652.
Aldehydalkoholate 228.
Aldehyd-alkohole 363, 561, 619, 638, 647.
— -alkylimide 184.
— -ammoniak 140, **235**, 469, 476, 477.
— -chlorid 230.
— -cyanhydrine 406.
— -dihaloïde 229.
Aldehyde 28, 46, **212**, 257.
Aldehyd-form 368.
— -haloïde 113.
— -halogenhydrine 229.
— -harz 223.
— -hydrazone 236.
— -imide 218.
Aldehydo-galactonsäure 677
— -ketoncarbonsren 570.
— -isobuttersäure 426.
Aldehydo-ketone 372, 563. 653.
— -methylvaleriansre 426.
— -propionsäure 426.
Aldehydsren 424, 587, 677.
Aldehydsuperoxyde 227.
Aldine 369.
Aldo-heptosen 660.
— -hexosen **654**, 665.
Aldol 219, 244, **364**.
— des Diacetyls 620.
— -condensation 219.
Aldo-nonosen 660.
— -octosen 660.
— -pentosen **638**, 661.
Aldoxime 235.
Aliphat. Substanzen 82.
Alkalimetallalkyle 209.
Alkane 84.
Alkarsin 202.
Alkeïne 355.
Alkene 96.
Alkine 104.
Alkohol s. Aethylalkohol.
Alkoholate 140, 451.
Alkohole 121, 333, 551, 617, 637, 644, 647.
Alkohole, Umwandlung prim. in sec. u. tert. 128.
— Unterscheidung prim. sec. u. tert. 130.
Alkoholgährung 134, 653.
Alkoholometer 138.
Alkoholsäuren 382, 565, 573, 620, 621, 632, 641, 642, 643, 672, 677.
Alkyl-acetessigester 442.
— -aluminiumverbdn. 212.
— -amine 181.
— -ammoniumverbdgn. 181.
— -arsoniumverb. 200.
— -bleiverb. 212.
— -bernsteinsäuren 519.
— -cadmiumverb. 211.
— -cyanide 306.
— -disulfide 169.
— -dithio-carbaminsren 475.
— — -urethan 476.

Alkylendiamine 358.
Alkyle 85.
Alkylene 96.
Alkylen-imide 361.
— -malonsren 535.
— -nitrosate 370.
— -nitrosite 370.
— -nitrosochloride 370.
— -oxyde 343.
Alkyl-fumarsäuren 547.
— -glutarsren 530.
— -haloïde 112, 156.
— -hydrazine 194, 467.
— -hydroperoxyde 153.
— -hydroxylamine 196.
— -imidodithiokohlensreester 476.
— -maleïnsäuren 547.
— -malonsren 517.
— -nitrite 196.
— -paraconsäuren 545.
— -phosphorverb. 198.
— -pimelinsren 532.
— -quecksilberverbd. 211.
— -rhodanide 494.
— -sulfhydrate 167.
— -thiosulfosäureester 173.
— xanthine 614.
— zinkverb. 209.
Allantoïn 597.
Allantursäure 597.
Allen 107, **109**.
— -tricarbonsäure 617.
Allium ursinum 169.
Allo-crotonsäure 325.
— -ergatie 542.
— -isomerie 41, 43.
— -maleïnsäure 43.
— -phansäure 470.
— — -amid 471.
— — -azid 471.
— -schleimsäure 679, 680.
Alloxan 601.
— -phenylhydrazon 600, **602**.
— -säure 602.
Alloxantin 603.
Allozimmtsäure 42.
Allyl-aceton 254.
— -aether 153.
— -aethylaether 162.
Allyl-alkohol 46, **147**, 148, 238, 318, 554.
— -amin 192.
— -bernsteinsre 550.
— -cyanamid 478, **498**.
— -cyanid 319, 324.
Allylen 107, **108**, 109, **245**, **544**.
Allyl-disulfid 170.
— -essigsäure **327**, 333, 401.
— -formamid 262.
— -haloïde 117, **161**.
— -harnstoff 466.
Allylin 560.
Allyl-isosulfocyansäureester 496.
— -jodid 46, 109, **162**, 319.
— -malonsäure 327, 535.
— -mercaptan 168.
— -rhodanat 47, 162.
— -senföl 47, 147, 162, **496**.
— -sulfocarbaminsäure-aethylester 475.
— -sulfid 162, **169**.
— -sulfoharnstoff **478**, 496.
— -trichlorid 554, 555, **557**.
Aluminium-aethylat 140, **212**.
— -acetessigester 442.
— -alkyle 212.
— -carbid 87.
Amalinsäure 603.
Ameisensre 31, 132, **259**, 424.
— -ester 131, **262**, 558.
Amidchloride 257, **309**.
Amide- Säure- 302.
cyclische **45**, 419.
Amidine 257, **310**.
Amido-acetal 365.
— -acetaldehyd 365.
— -acetessigester 569.
— -aceton 369.
— -diaethylsulfon 369.
— -aethylalkohol 140, **355**.
— -aethylsulfosäure 352.
— -alanin 421.
— -ameisensäure 460.
Amido-barbitursre 600.
— -bernsteinsre 578, 580.
— -biuret 471.
— -brenzweinsäure 581.
— -buttersren 415, 417, **418**.
— -butyracetal 366.
— -caffeïn 613.
— -carbonyl-glycolsreester 462.
— — -milchsreester 462.
— -capronsäure 415, 419.
Amido-crotonsäure 423.
— -dimethyl-acetessigsäure **444**.
— — -aceton **369**, **444**.
— — -acrylsäure 423.
— -essigsre 25, **411**, 470.
— -fettsäuren 408.
— -fumarsäure 585.
— -glutaconsre **586**, 594.
— -glutaraminsäure 583.
— -glutarsäure 583, 584.
— -gruppe 30.
— -guaneïdovaleriansäure 568.
— -guanidin **484**, 657, 686.
— -heptylsäure 419.
— -hydantoïn 474.
— — -säure 474.
— -hydracrylsäure 567.
— -isäthionsre **352**, 358.
— -isobernsteinsre 574.
— -isobuttersre 253, **415**.
— -isovaleriansäure 253, 415, 417.
— -maleïn-aminsäure 585.
— -malonsäure **574**, 588.
— -malonylguanidin 600.
— -malonylharnstoff **600**, 608.
— -methyl-aethylessigsre 415.
— -methylen-acetessigester 570.
— — -acetylaceton 564.
— — -malonsreester 585.
— -methyltriazol 485.
— -milchsäure 567.
— -octansäure 419.
— -oenanthsäure 416.
— -oxalylglycocoll 509.

Amido-oximoxalsäure 510.
— -oxyvaleriansäure 567.
— -palmitinsäure 416.
— -paraldimin 235.
— -propionaldehyd 366.
— -propionsre 235, **414**, 417, 524.
— -propylmethylketon 369.
— -stearinsäure 416.
— -sulfonal 369.
— -tetrazotsre 485.
— -tetronsäure 569.
— -thiazole 477.
— -thiomilchsre **403**, 434.
— -triazol 485.
— -uracil 608.
— -valeraldehyd 366.
— -valeriansren 415, 418, 693.
— -valerolacton 446.
Amidoxime 257, 311.
Amidoxyl-fettsrn. 407.
— -nitrile 236.
Aminbasen 23.
Amine 181.
[Amino-aethanal] 365.
[— -aethansäure] 411.
— -aethyliden-bernsteinsäureester **586**, 593.
— — -succinimid **586**, 593.
— -aethylmercaptanchlorhydrat 358.
— -butanol 357, 358.
— -dioxypurin 611.
— -dioxypyrimidin 609.
— -fettsren s. Amidofettsäuren.
[9-Aminononansre] 328.
Amino-oxypurin 611.
— -oxyvaleriansre 567.
— -pentadiënsäurelactam 424.
[— -pentanol] 357.
— -propandiol 561.
— -propanol 357.
— -purin 610, 611.
— -uracil 609.
Ammelid 499.
Ammelin 499.
Ammoniakrest 30.
Ammoniumcyanat 487.
Amniosflüssigkeit 685.
Amygdalin 262, 649.
Amyl-alkohol 71, 103, **142**.
— -glycidaether 561.
— -haloïde 159.
Amylene **103**, 144.
Amylen-glycole 341.
— -hydrat 103, **145**, 228.
— -ketonanilid 370.
Amylglycidaether 561.
Amylodextrin 689.
Amyloïd 690, 703.
Amyloxypropionsre 396.
Amylpropiol-alkohol 148.
— -säure 332.
— -aldehyd 239.
Amylum 687.
Amylvinylbernsteinsäure 548.
Amyrin 705.
Ananasöl 295.
Analyse, Elementar- 2.
Angelica archangelica 286, 326.
Angelica-lacton 423.
— -säure 42, **326**.
Anglycerinsäure 566.
Anhydride der Carbonsäuren 44, 299, **393**, 501.
Anhydro-enneaheptit 647.
— -taurin 353.
Anilacetondicarbonsäure 594.
Anilido-brenzweinsre 581.
— -butyrolactam 524.
— -citraconanil 591.
— -malonsäure 574.
— -perchlorcrotonsäure 524.
— -succinimid 524.
Anilin 183, 581.
— -dicarboxylglutarsre 636.
Anilinomethylenacetylaceton 564.
Anil-nitroaceton **254**.
— -pyruvinsäure 433.
— -uvitoninsäure 433.
Anthemis nobilis 326.
Anthracen 78, 79, 115.
Antiform 520.
Antimonalkylvbdgn. **204**.
Antipyrin 295, 424.
Antiweinsäure 627.
Apiin 641.
Apionsäure 642.
Apiose 641.
Apocaffeïn 613.
Aqua amygdalarum amararum 263.
Ara-bin 689.
— -binose 637, **640**, 674.
— -binosecarbonsre 674.
— -binsäure 689.
— -bit 119, **637**.
— -bonsäure 641.
Arachinsäure 287, 289.
Arachis hypogaea 289, 328.
Arginin **568**, 693.
Aromatische Subst. 82, 83.
Arrac 137, 262.
Arsen-alkylvbdgn. 200.
— -igsreester 166.
— -säureester 166.
Arsine 200.
Arsinsäuren 202.
Arsonsäuren 201.
Asparacemsäure 578.
Asparagin 39, **578**.
— -imid 580.
— -säure **578**, 592, 692.
Asphalt 94.
Asymmetrie, absolute 42, moleculare 36, relative 41, 43.
Asymmetrisches Kohlenstoffatom 36, 55.
Aticonsäuren 548.
Atom 23.
— -gruppierungen, labile und stabile 47.
— -verkettungstheorie 26.
Atomverschiebungen, intramoleculare 45, 46, 47, 50.
Atomvolum 56.
Aufbau 91.
Avogadro's Gesetz 13.
Axialsym. Configuration 41.
Azelaïnsäure 328, **533**.
Azidkohlensreester 455.
Azimethylcarbonat 485.

Azimethylen 236.
Azin-bernsteinsäureester 627.
— -methandisulfosre 473.
Azo-ameisensäure 473.
— -dicarbondiamidin 473, **485**.
— -dicarbonsäure 473.
— -fettsäuren 421.
— -formamid 473.
— -laïnsre 332.
— -oxazole 380.
— -tetrazol 485.
Azotometer 8.
Azulmsäure 511.

B.

Bacillus acidi laevolactici 391.
— aërogenes 577.
— *boocopricus* 285.
— *butylicus* 556.
— *ethaceticus* 565.
— *subtilis* 285.
— *tartaricus* 367.
Bacterium aceti 282.
— *termo* **341**.
— *xylinum* 660.
Baldriansäure 286.
Barbitursäure 470, **599**.
Bassorin 689.
Bauchspeichel 683.
Baumöl 330.
Beckmann'sche Umlagerung 250.
Behenolsäure **332**, 533.
Behenoxylsäure **332**, 571.
Behensäure 287, **289**.
Benzaldehyd 79, 262, 297.
Benzal-glycerin 560.
— -laevulinsäure 446.
— -semicarbazid 472.
Benzamid 302.
Benzidin 47.
Benzil 47.
— -säure 47.
Benzimidoaethylaether 302.
Benzochinon 79.
Benzoësre 131, 138, 412.
— -ester 131, 138
Benzoïn 477.
Benzol 78, 106, 629.
— -azoacetylaceton 564.
— -azocyanessigester 589.
— -derivate 83.
— -ring 26.
— -sulfhydroxamsre 311.
— -theorie 26.
Benzonitril 47.
Benzosazone 653.
Benzoyl-chlorid 297.
— -glycocoll 412.
— -oxycrotonsreester 422.
— -piperidin 418.
Benzyl-isonitrosoaceton 379.
— -phenylhydrazin 652.
Beizen 283.
Berberis vulgaris 575.
Bernstein 517.
— -aethylestersäurechlorid 521.
— -säure 79, 81, 99, **517**, 545.
— -anhydrid 522.
— -säureester 519.
— -säureamid 525.
— -säurenitril 525.
Berylliumalkyle 209.
Betaïn **357**, 403, 414.
— -aldehyd 366.
Beta maritima 683.
— *vulgaris* 357.
Bienenwachs 296.
Bier 137.
— -essig 282.
Biguanid 484.
Bijodacetacrylsre 446
Bili-neurin 356.
— -rubin 705.
— -verdin 705.
Bindegewebeleim 702.
Bindung, Art. 25, einfache 27.
—, fliessende 51.
—, mehrfache 27, 44.
Biosen 682.
Birnöl 295.
Bis-dialkylazimethylene 251.
— -diazoessigsre 429.
— -dimethylazimethylen **251**, 437.
Bis-hydrazincarbonyl 473.
Bis-trimethylendiimid 363.
Bittermandelöl 262.
Biuret 471.
— -Reaction 695, 702, 704.
Blasenstein 505.
Blausäure 81, **262**, 486.
Blei-alkylverbdgn 212.
— -essig 284.
— -pflaster 292.
— -weiss 284.
— -zucker 284.
Blut 700.
Blutlaugensalz, gelbes 267.
Boletus edulis 657, 686.
Bombyx processionea 259.
Boralkylverbdgn 205.
Borneol 677.
Borsäureester 166.
Branntwein 137.
Brassidinsäure 42, 330.
Brassylsäure 330, **533**.
Brechungsvermögen 63, 64.
Brechweinstein 626.
Brenz-catechin 629, 656.
— -schleimsre 426, 679.
— -terebinsre **327**, 401.
— -trauben-aldehydhydrazon 381.
— — -alkohol 366.
— — -sre **431**, 544, 547, 574, 597, 628, 629.
— — -säurealdehyd 372.
— — -sreamid 432.
— -weinsäure **519**, 522, **528**, 545, 629.
— — -amid 525.
— — -imid 525.
— — -nitril 526.
Brom-acetal **229**.
— -acetaldehyd **226**, 364.
— -acetbernsteinsreester 629.
— -acetessigester 443.
— -acetol 245.
— -aceton **248**, 366.
— -acetoxim 370.
— -acetylbromid 117.
— -acetylen **117**, 331.
— -acetylharnstoff 468.
— -acrylsäure 323.

Brom-adipinsäure 532.
— -aethyl 98, 139, **160**.
— -aethylen 105.
— -aethyl-amin **358**, 472, 479.
— — -malonsäure 574.
— — -phtalimid 358, 417.
Bromal **226**, 395.
— -alkoholat 139, **226**.
— -hydrat 217.
Bromalide 395.
Brom-allylalkohol 148.
— -anilsäure 248.
— -bestimmung 10.
— -bernsteinsäuren 447, **526**, 627.
— -buttersren **317**, 324, 519.
— -butylamin 358.
— -butylmethylketon 248, **368**.
— -citraconsre 544.
— -crotonsäuren 325.
— -cyanessigester 515.
— -dimethylacetessigester 444.
— -essigsäuren 316.
— -fumarsäure 542.
— -glutarsre 584.
— -guanin 611.
— -hydrin 557.
— -imidokohlensäureester 472.
— -isobutyraldehyd 364.
— -laevulinsre **447**, 631.
— -maleïnsre 527, **542**.
— -malonsäure 515.
— — -aldehyd 563.
— -mesaconsäure 545.
— -methacrylsäure 528.
— -methylaether 230.
— -milchsäure 394.
— -nitro-aethan **178**, 233.
— — -form **181**, 450.
— — -methan **178**, 233.
— — -propan **178**, 234.
— — -propanol 369.
— -ölsäure 329.
— -oenanthsäure 402.
Bromoform 114, 226, 258, **270**, 432, 453.
Brom-pikrin 178, 450, **454**.
Brom-pimelinsreester 581.
— -propiolsre 331.
— -propionsre **317**, 593.
— -propylamin **358**, 472.
— -propyl-methylketon 368.
— -propyl-phtalimid 417.
— -succinylbromid 536.
— -tetronsre 568.
— -triacetonamin 253.
— -trinitromethan **181**.
— -valeriansäure 401.
— -zimmtsäuren 42.
Brucin 578.
Buchenholzgummi 689.
Bunte'sches Salz 173.
Butalanin 415.
[Butanal] 224.
[Butandial] 372.
Butane 33, 91, 92.
[Butan-diën] 109.
[— -diol] 341.
[— -dion] 374.
— -heptacarbonsäureester 681.
[Butanoldisäure] 575.
[Butanole] 141.
Butanolid 401.
[Butanon] 247.
[Butanon-disäure] 590.
[— -säure] 434.
Butan-pentacarbonsre 644.
[— -säure] 285.
— -tetracarbonsre 635.
— -tricarbonsre 615, 616.
Butdiëncarbonsäure 332.
Butenlacton 423.
Butenyloxytricarbonsäure-lacton 633.
[Butin] 108.
Buttersäuren 31, 284, **285**.
— — -anhydrid 301.
— — -nitril 309.
— -gährung 654.
Butyl-acetylencarbonsäure 332.
— -aldehyd 31, 141, **224**, 238.
— -aldol 562.
— -alkohole 31, **141**, 238.
— -amin 190.
— -bromid 159.
Butyl-chloral 141, **226**, 562, 677.
— — -aldol 562.
— — -hydrat 217, 226.
— -chloride 159.
Butylene 98, 100.
Butylen-glycol 341.
— -hydrat 141.
— -pentacarbonsäureester 644.
Butyl-essigsäure 287.
— -glycerin 556.
— -glycerinsäure 566.
— -glyoxal 373.
— -glyoxim 380.
Butyliden-aceton 251.
— -essigsäure 327.
Butyl-isocyanid 273.
— -jodide 159.
— -lactinsäure 391.
— -m rcaptan 168.
— -nitramine 194.
— -nitrit 163.
— -senföl 496.
— -sulfid 169.
Butyramid 306.
Butyroïn 343, **367**.
Butyro-lactam 419.
— -lacton 318, **401**, 419.
— — -carbonsre 401, **574**.
Butyron 246.
Butyronitril 309.
Butyronoxim 250.
Butyryl-ameisensre 432.
— -brenztraubensre 571.
— -buttersäure 448.
— -chlorid 299.
— -cyanid 433.
— -essigester 442.
— -glutarsäure 595.
— -isobuttersreester 442.
— -oxycrotonsre 422.

C.

Cacao 612, 613.
Cadaverin 361.
Cadet'sche Flüssigkeit 201.
Cadmiummethyl 211.
Caffeïdin 613.
Caffeïdincarbonsre 613.
Caffeïn 413, 597, **618**.

Caffolin 613.
Caffursäure 613.
Calciumcarbid **107**, 233.
Camillenöl 326.
Campher 521, 616, 677.
— -glucuronsäure 677.
— -phoron 252, 529.
— -säure 521.
Campholensre 448.
Camphoransre 521.
Camphoronsre 521, **616**.
Caprinaldehyd 224.
Caprinon 246.
Caprinsre 287, **288**, 306.
Caprolactam 420.
Caprolacton **401**, 402, 582.
Caprolactoncarbonsäure 320, **584**.
Capron 246.
— -aldehyd 224.
— -säure 287, **288**, 306.
— -anhydrid 301.
— -chlorid 299.
Caproylessigester 442.
Caprylon 246, -oxim 250.
Caprylsre 287, **288**.
— -amid 306.
Caramel 684.
Carbaethoxyl-oxycrotonsäureester 422.
Carbamide 25, **463**, 465.
Carbamidomalonyl-guanidin 600.
— -harnstoff 601.
Carbamin-cyanid 471.
— -säureazid 463.
— -säure **460**, 470.
— -säureester **461**, 470.
— -säurechlorid 462.
— -säurehydrazid 472.
— -thiolsäure 474.
Carbazid 455.
Carbinol 52, **131**.
Carbinolate 228.
Carbmethoxyamidopropionsäureester 524.
Carbocyclische Substanzen 82, 84.
Carbodiimid 48.
Carbodiphenylimid 615.
Carbohydrazid 473.
Carbohydrazidin 512.
Carbonamidhydrazoessigsäure 473.
Carbon-säurecyanide 433.
— -säuren, gesättigte 255, 500, 614, 634, 644, 681.
— —, ungesättigte 318, 534, 617, 636, 644, 681.
Carbonyl-chlorid 455.
— -diharnstoff 471.
— -dimethacrylsre 595.
— -diurethan 471.
Carbo-pyrotritrarsreester 631.
— -tetrinsäure 629.
— -thiacetonin 478.
— -thialdin 476.
— -valerolactoncarbonsre 575.
Carbo-valerolactonsäure 583.
Carboxaethyl-oxalessigester 633.
Carboxaethyl-pseudolutidostyril 587.
— -thiocarbimid 497.
Carboxalkylsulfoharnstoff 479.
Carboxy-galactonsre 677, **680**.
— -tartronsäure 629.
Carboxylgruppe 255.
Carbyl-amine 26, 47, 189, 259, 271, **272**, 304.
— -oxim 273.
— -sulfat 99, **354**.
Carnauba-säure 705.
— -wachs 296.
Carnin 614.
Carubin 688.
Caseïn 685, **699**.
Cellobiose 690.
Cellulose 241, 245, **690**.
Celluloïd 691.
Ceratonia siliqua 286.
Ceresin 96.
Cerin 296.
Cerotin 146.
— -säure 146, 287, **289**.
— -säurecerylester 296.
Cerylalkohol **146**, 289.
Cetaceum 296.
Ceten 100.
Cetraria islandica 688.
Cetyl-aether 153.
— -alkohol 100, **146**, 296.
— -bromid **161**.
— -cyanid **309**.
— -jodid 161.
— -sulfid 169.
Chelidonsre 507, 586, 595, **643**.
Chinicin 624.
Chinolin 78, 83, 672, 674.
Chinolincarbonsäure 433.
Chinone 374.
Chinovose **641**.
Chinoxaline 360, 373, 653.
Chitin 703.
Chitonsäure 675.
Chitosamin 657.
Chitosan 703.
Chitose 675.
Chlor-acetal **229**, 364.
— -acetaldehyd 226.
— -acetessigester **443**, 513.
— -acetol **248**, 346.
— -aceton **247**, 366, 441, 572.
Chlor-acetoxim 370.
— -acetylen **117**, 331.
— -acetylharnstoff 468.
— -acrylsäure 323.
— -äpfelsäure **578**, 626.
— -aethane 114, 160, **348**.
— -aethantricarbonsre-ester **615**, 644.
— -aethyl 160.
— -aethylamin 358.
— -aethylene **117**, 319.
— -aethyl-imidoformylcyanid 511.
— — -sulfosäure 352.
Chloral 141, **224**, 228, 229, 262, 395, 454, 562, 677.
Chloral-acetamid 305.
— -aceton **367**, 448, 570.
— -aldol 562.
— -alkoholat **139**, 227, **228**.
— -ammoniak 235.
— -cyanhydrin 406.

Chloral-diacetat **231.**
— -dimethylaethylcarbinolat 228.
— -formamid 262.
— -hydrat 217, **225**, 227.
— -hydroxylamin 236.
— -id 225, 323, **395.**
— -imide 235.
Chlorallylalkohol 148.
Chloralose **657.**
Chloral-oxim 236.
— -urethan 462.
Chlor-ameisensäure siehe Chlorkohlensäure
— -aminocrotonsre 424.
— -amylamin 358.
— -anilsäure 248.
— -bernsteinsre **526**, 634, 644.
— -bestimmung 10.
— -brommaleïnsre 543.
— -butanheptacarbonsreester 681.
— -buttersren 226, **317**, 401.
— -butylaldehyd **226**, 238.
— -butylamin 358.
— -citramalsäure 628.
— -citronensäure 643.
— -crotonaldehyd 226.
— -crotonsäuren 42, **325**, 439.
— -cyan 441, **491.**
— -essigsren 23, **315.**
— -fumarsäure **542**, 626.
— -glutaconsre **549**, 584.
— -glutarsäure 584.
— -guanin 611.
— -hydracrylsäure **394**, 566.
— -hydrin 25, 394, 557.
— -imidokohlensreester 472.
— -isobutylmethylketon 248.
— -isocrotonsre 324, **325**, 587.
— -isonitrosoaceton 433.
— -kohlensre 261, -amid 463, -ester **454**, 459, 508.
— -kohlenstoff 453.
Chlor-kohlenthiolsäure-aethylester **460.**
— -maleïnsäure **542.**
— -malonsäure **515.**
— -methan oder Chlormethyl 26, **160.**
— -milchsäure **394**, 561.
— -nitrobutanol 369.
— -nitromethan 178.
— -nitropropanol 369.
Chloroform 26, 88, 114, 245, 258, **269**, 453.
Chlorophyll 701.
Chloroxalaethylin **509.**
Chloroxaethose 153.
Chlor-oximidoessigester **513.**
— -pentanpentacarbonsre 645.
— -perthiokohlensreester 460.
— -phenylhydrazidoessigester 513.
— -pikrin 178, 190, 271, 450, **454.**
— -propanpentacarbonsre 681.
— -propiolsäure 331.
— -propionacetal 364.
— -propionsre **226**, **317**, 396.
— -propyl-aldehyd **226**, 238.
— — -alkohol 346.
— -propylen **117**, 319.
— -sulfonsäureester 165.
— -theophyllin 613.
— -thionkohlensäureester 460.
— -valerolacton 446.
Cholalsäure (Cholsäure) 352, **705.**
Choleïnsre 705.
Cholesten 705.
Cholesterin **705.**
Cholestrophan 599.
Cholin 356.
Chondrin 703.
Chondroïtinschwefelsäure 703.
Chondroglycoproteïde 699.
Chromogen 63.
Chromophore Gruppe 63.
Chrysean 512.
Cinchomeronsäure **633.**
Cinchonicin 70.
Cinchonin 624.
Cinchonsäure 547, 633.
Cineolsäure 628.
Citra-brombrenzweinsren **527**, 528.
— -chlorbrenzweinsäure 527.
Citracetsäure 617.
Citraconsre 81, 108, 431, **544.**
— -anhydrid 47.
— -Homologe **546.**
Citral 238.
Citramalsäure **580.**
Citramid **633.**
Citrazinsäure **617**, **633.**
Citrodimethylestersäure 633.
Citromyces pfefferianus und *glaber* 632.
Citronellal 238.
Citronensre 241, 245, 544. **632**, 654.
— -Gährung d. Glucose 654.
Coaguliren 696.
Cochlearia armoracia 496.
— *officinalis* 496.
Cocosnussöl 288, 291.
Coffeïn 613.
Cognac 137.
Cola-Nüsse **613.**
Collidin 238, **365.**
Collodium 691.
— -wolle **569**, 691.
Colonnenapparat **62.**
Condensationsreactionen 219; Cyclische **531.**
Configuration **36**, 41.
Coniferin 649.
Coniin **39**, **71**, **109.**
Constitution **22.**
Convicin **603.**
Convolvulin 287, 641
Conylen 109.
Coprin 369.
Crotonalammoniak 238.

Croton-aldehyd 226, **238**, 340, 586.
— -alkohol 238.
— -öl 327.
— -säuren 42, 46, 238, **319**, **328**, 324, 397, **431**.
Crotonylalkohol **148**.
Crotonylen 107, **108**.
Cumalin 423.
— -sre 423, 429, **549**, **586**.
Cumarine 577.
Cumarsäuren **42**, 43.
Cyamelid 487.
Cyan 81, 263, 412, 514.
— -acetamid 515.
— acetessigester 590, 594.
— -acethydrazid **515**.
— -aceton 379, 442.
— — -dicarbonsre 633.
— -acetylaceton 375.
— -acetylharnstoff 609.
— -aethenylamidoxim515.
— -aetholin 487.
— -aethyl **24**.
— -ameisensre 411, **510**.
— -amid 48, 479, 482, **497**.
— -amidodikohlensreester 471.
— -amidokohlensre 471.
— -ammonium 266.
— -bernsteinsreester 615.
— -bromid 491.
— -carbaminsäure 471.
— -chlorid 491.
— -diamylamin 498.
— -dimethylamin 498.
— -dimethylpropionsäureester 522.
— -dipropylamin 498.
— -essigsäure 315, **515**.
— -glutarsäureester 615.
— -guanidin 484.
— -harnstoff 472.
— -hydrine 220, 245, 264, **406**.
— -imido-kohlensreaether 510.
— — -isobernsteinsreester 514, 633.
— — -methylacetylaceton 375.
Cyan-isonitroso-acetamid 275, **589**.
— — -acethydroxamsäure 589.
— -isopropylglutarsäure 529.
— -jodid 491.
— -kalium 264, **266**.
— -kohlensäureester 510.
— -malonsäureester 615.
— -metalle: Cyanide und Doppelcyanide 265, 267.
— -methazonsre 407.
— -methyl 281.
— —-vinylessigsäure 549.
Cyanoform 615.
Cyan-orthoameisensäureester 511.
— -oximidobuttersre 570, **598**.
— -oximidoessigsre 589.
— -propionacetal 426.
— -propionsre **516**, 521, 530.
— -quecksilber 266.
— -säure 24, **486**.
— -säureester 487.
— -saure Salze 487.
— -sulfid 493.
— -triselenid 493.
Cyanur-amid 499.
— -amin-chloride 499, **500**
— — -wasserstoff 500.
— -bromid 492.
— -chlorid **491**, 497, 499,
— -jodid 492.
— -säure **489**, 604.
— — -ester 490.
— -triacetat 490.
— -wasserstoff 500.
Cyan-verbindungen 262, 307, 406, 433, 486, 510, 515, 525.
— -wasserstoff 24, 190, 259, **262**, 486, 491.
Cyclische Verbdgn. 82.
Cyclo-butan 97.
— -diacetonsuperoxyd 247.
— -heptan 97.
— -hexan 97.
Cyclo-paraffincarbonsäuren 635.
— -paraffine 97.
— -pentan 97.
— — -tetracarbonsäureester 635.
— propan 97.
— -triacetonsuperoxyd 247.
Cystein 403.
Cystin 403.
Cytosin 699.

D.

Dampfdichte 13.
Dampf-dichtebestimmung 14.
— -druckerniedrigung 17, 18.
Decan 93.
Decylensäure 328.
Decylsäure 288.
Dehydracet-sre 440, **620**.
— -carbonsäure 594.
Dehydro-chloralimide 235.
— -schleimsäure 679.
— -undecylensäure 328.
Dekamethylendiamin 361.
Dekandicarbonsre 533.
[Dekan-disäure] 533.
[— -diondisäure] **631**.
Denaturiren d. Alkohols 132.
Depressionscoeffizient 20.
Depression, moleculare 20.
Desmotropie **47**, 51.
Des-oxalsäure 643.
— -oxy-caffeïn 613.
— — -fulminursre 275, 589.
— — -guanin 610.
— — -heteroxanthin 611.
— — -xanthin 610.
— — -theobromin 612.
Destillation, gebrochene oder fractionirte 61.
— unter gew. Druck 60.
— unter vermindertem Druck 60.
Dextrin 136, 689.

Dextronsäure 674.
Dextrose 655.
— -carbonsre 402, **676**.
Diacet-amid **305**.
— -bernsteinsre 440, 631.
— -buttersre 572.
— -isobuttersre 572.
Diacetin 558.
Diaceton-alkamin 358.
— -alkohol 253, 341, **367**.
— -amin **253**, 369.
— —-oxim 253.
— -hydroxylamin 254.
Diacetpropionsre 572.
Diacetyl 374, 570, 628.
— -aceton 565.
— -acetylhydrazon 380.
— -adipinsäure 631.
— -aethan 376.
— -aethylendiamin 360.
— -bernsteinsäure 631.
— -butan 377.
— -cyanid 433.
— -diimidoadipinsre 441, 680.
— -dimethylpimelinsre 631.
— -dioxim 380.
— -dioxyessigsre 425.
Diacetylendicarbonsäure 550.
Diacetylene 110.
Diacetylenglycol 343.
Diacetyl-essigester 572.
— -fumarsäureester 631.
— -glutarsäureester 631.
— -harnstoff 468.
— -hydrazon 381.
— -hyperoxyd 301.
— -kreatin 483.
— -osazon 381.
— -osotetrazon 381.
— -osotriazon 381.
— -pentan 377.
— -pentandioxim 380.
— traubensäure 625.
— -weinsäure 625, 626.
Diacipiperazin 416.
Diaethoxy-acetessigester 620.
— -aceton 562.
— -bernsteinsäure 591.
Diaethoxy-buttersre 442.
— -malonsäureester 589.
— -propionsre 426.
Diaethyl-acetondicarbonsäure 594.
— -acetonitril 309.
— -acetylchlorid 299.
— -acetylenglycoldipropionat 342.
— -aethantetracarbonsäureester 634.
— -aethylenmilchsre 397.
— -aethylidenmilchsäure 392.
— -allylcarbinol 148.
— -amidoaceton 369.
— -amidoessigsäure 414.
— -amidopropionitril 415.
— -amin 191.
— —-chlorborin 188.
— —-chlorphosphin 188, **197**.
— —-chlorsilicin 188, **198**.
— -butyrolacton **402**, 522.
— -carbinol 143, **144**.
— -cyanamid 498.
— -dinitrooxamid 510.
— -dithiophosphinsäure 200.
Diaethylen-diamin **363**, 416.
— -disulfidsulfinaethyljodid 351.
— -disulfid 351.
— -disulfidthetin 404.
— -disulfon 352.
— -glycol **340**, 342.
— -imidoxyd 357.
— -oxyd 343.
— -oxydsulfon 351.
— -tetrasulfid 351.
Diaethyl-essigsäure 237.
— -formal 228
— -glycolsäurenitril 406.
— -harnstoff 466.
— -harnstoffchlorid 463.
— -hydantoïn 469.
— -hydrazin 195.
— -hydroxylamin 196.
Diaethylidenmilchsre 392.
Diaethylin 560.
Diaethyl-keton 246.
— —-semicarbazon 251.
— -nitramin 194.
— -nitrosamin 194.
— -oxalsäure 392.
— -oxalsäurenitril 406.
— -oxamaethan 509.
— -oxamid 509.
— -oxaminsäure 509.
— -oxeton 563.
— -oxybuttersäure 397.
— -oxythioharnstoff 480.
— -peroxyd 154.
— -sulfoharnstoff 477, **478**.
— -sulfon-dibrommethan 460.
— —-dijodmethan 460.
— —-methylaethylmethan 249.
— -thioharnstoff 478.
Dialdin 365.
Dialkyl-amidoketone 369.
— -aminschwefelsre 185.
— -bernsteinsre 519.
Dialkylendiimide 363.
Dialkyl-hydrazine 195.
— -isocyanursre 490.
— -nitramine 194.
— -peroxyde 153.
Diallyl **109**, 619.
— -aceton 248, **255**, 563.
— -acetondicarbonsäureester 255.
— -aethylcarbinol 149.
— -carbinol 149.
— -essigsäure 333.
— -harnstoff 466.
— -methylcarbinol 149.
— -propylcarbinol 149.
Diallylin 560.
Diallyl malonsäure 550.
— -sulfoharnstoff 478.
Dialuramid 600.
Dialursäure 470, 600.
Diamid 194.
Diamido-aceton 562.
— -bernsteinsäuren 627.
— -buttersre 567.
— -capronsäure 568, 693.
— -oxalaether 512.
— -propionsäure 567.

Diamido-pyrazol 515.
— -valeriansäure 567, 568.
Diamino-aethyldisulfidchlorhydrat 358
— -aethylsulfon 358.
[— -butan] 360.
— -cyanurwasserstoff 500.
— -essigsre 426.
[— -hexan] 360.
— -malonamid 589.
[— -s-methylpentan] 361.
[— -nonan] 361.
[— -octan] 361.
[— -pentan] 360.
[— -sulfonal] 358.
[— -uracil] 609.
Dianilino-bernsteinsre 627.
— -malonsre 584.
Diastase 136, 683, 686, **704.**
Diazipiperazin 416.
Diazo-acetamid 427.
— -acetonitril 427.
— -aethansulfosäure 195.
— -aethoxan 163.
— -amidoverbdgn. 47.
— -benzolchlorid 513, 589.
— -benzolimid 550.
— -benzolsäure 47.
— -bernsteinsäure 592, 628.
— -caffeïn 613.
— -essigsre 195, **426**, 427, 536.
— -fettsäureester 314, 427, 434.
— -guanidin-cyanid 485.
— —-nitrat 485.
— -methan 236.
— —-disulfosre 473.
— -oxyacrylsreester 703.
— -paraffine 236.
— -propionsreester 434.
— -succinaminsäureester 592.
— -tetronsreanhydrid 569.
Dibenzalcarbohydrazid 473.
Dibenzoylaethan 522.
Dibrom-acetaldehyd 106, **226.**
Dibrom-acetessigester 443.
— -aceton 372.
— -acetylbromid 117.
— -acrylsäuren **328**, 528.
— -aethylamin 358.
— -aethylketol 563.
— -allylamin 192.
— -barbitursäure 602.
— -bernsteinsre **527**, **535**, 591.
— -brenz-traubensre **432**, 570, 573.
— — -weinsre 528.
— -butan 349.
— -buttersäure **318**, 324.
— -butylketon 248.
— -capronsäure 446.
— -crotonsäure 325, **332.**
— -diacetyl 374.
— -diketo-R-pentene 447.
— -dinitromethan 447.
— -essigsäure **316**, 536.
— -fluoressigsäure 317.
— -fumarsäure 543.
— -glyoximperoxyd 275.
— -hexan 349.
— -hydrin 557.
— -ketone 248.
— -laevulinsäure 447.
— -maleïndialdehyd 372.
— -maleïnsäure 543.
— -maleïnsäurealdehyd 372.
— -malonitril 515.
— -malonsäure **515**, 589.
— -malonylharnstoff 602.
— -methylacetessigsäure 443, 544.
— -methylaether **230**.
— -nitroacetonitril 275.
— -nitromethan **178**, 271.
— -pentan 349.
— -pinakolin 373.
— -propionsre 238, **317**, 322.
— -pyridazon 426.
— -stearinsäure 329.
Dibrom-succinylchlorid 537.
— -tetronsre 568.
Dibutyryl **342**, 367, 374.
Dicarbamidsäure 470.
Dicarbintetracarbonsreester 636.
Dicarboxyaconitsre 644.
Dicarboxyl-glutaconsreester 636.
— -glutarsäureester 635.
— -valerolactoncarbonsäure 633.
Dichlor-acetal 224, 226, **229.**
— -acetaldehyd 106, **226** 372, 395.
— -acetessigester 443.
— -aceton **248**, 372, 632.
— -acetonsäure 632.
— -aethan 348.
— -aethylalkohol **140**, 364.
— -aether **153**, 229, 364.
— -aethylen 117.
— -acrylsäuren 323.
Dichloralperoxydhydrat 227.
Dichlor-bernsteinsäuren 527.
— -buttersäure 318.
— -crotonsäure **325**, 332.
— -essigsäure **316**, 536.
— -hydrin 147, 248, **557.**
— -isobutylketon **248.**
— -isopropylalkohol **141**, 557.
— -maleïnimidchlorid 524, 542.
— -maleïnsäure 542.
— -malonsäure 515.
— -methan s. Methylenchlorid.
— -methanmonosulfosre 271.
— -methylaether 132, 151, **230.**
— -methylalkohol 271.
— -methylsulfosäure 460.
— -milchsäure 395.
— -muconsäure 550.
— -oxalsäureester **508.**
— -pinakolin 373.
— -propionsre **317**, 431, 547, 566.
— -propylalkohol 557.
— -propylamin 193.

Dichlor-propylen 226, 238.
Dichte 55.
Dicyan 511.
— -diamid 479, **484**, 497.
— -diamidin 483.
— -glutaconsreester 637.
— -wasserstoff 267.
Dielectricitätskonstante 66.
Diffussionsverfahren (Zuckerindustrie) 684.
Diformaldehydharnsre 605.
Diformin 558.
Diformyl 371.
— -diaethylhydrazin 262.
— -hydrazin 262.
Diglycerin 560.
Diglycid 560.
Diglycol-amidsäure **414**, 470.
— -aminsäure 405.
Diglycolid 394.
Diglycolsäure **393**, 405.
— -imid 405.
Diglycolyldiamid 416.
Dihalogen-paraffine 113.
— -propane 349.
Diharnstoff 473.
Dihydrazone 381.
Dihydroxylol 255.
Diimido-oxalyldimalonsäureester 514.
— -tetracetylbutan 375, **671**.
Diisaethionsäure 352.
Diiso-amylen 102.
— -amylenoxyd 345.
— -butyldiazipiperazin 417.
— -butylen 102.
— -butylacetylenglycol 342.
— -butylglycolsre 367, **892**.
— -butyryl 374.
— -crotyloxyd 345.
— -nitramine 180.
— -nitraminketone 242.
Diisonitroso-aceton 562, 564.
Diisonitroso-buttersäureester 571.
— -propionsäure 570.
Diisopropenyl 109.
Diisopropyl 92.
— -amin 191.
Diisopropyl-keton 246.
— -oxalsäure 392.
Diiso-valeralglutarsre 550.
— -valeryl 342, 367, 374.
Dijod-aceton 248.
— -acetylen 117.
— -acrylsäuren 323.
— -aether 153, 347.
— -essigsäure **817**, 428.
— -fumarsäure 543.
— -hydrin 557.
— -malonsäure 515.
— -methandisulfosre 460.
— -methylaether 230.
Diketo-butan 374.
— -buttersäure 571.
— -hexamethylen 518.
Diketon-carbonsren 571, 629, 680.
— -dichloride 374.
Diketone 373.
Diketo-pimelinsre 630.
— -piperazine 416.
— -tetracarbonsre 680.
— -valeriansäure 571.
Dilacton 628.
Dilactyl-diamid 417.
— -säure 393.
Dilaevulinsäure 631.
Dilitursäure 600.
Dimalonsäure 634.
Dimethoxybernsteinsäure 626.
Dimethyl s. Aethan u. 89.
— -acetal 228.
— -acetonylaceton **377**, 447.
— -acetylbuttersre 448.
— -acetylen 107, **108**.
— -acetylfuran 518.
— -acrylsäure 327.
— -adipinsre 532.
— -äpfelsäure 444, 582.
[— -aethanol] 142.
— -aethantetracarbonsreester 634.
Dimethyl-aethylacetonitril 309.
— -aethylcarbinol 143. **145**.
— -aethylen 103.
— -aethylenoxyd 345.
— -aethylessigsäure 287.
— — -chlorid 299.
— -aethylhydracrylsäure 397.
— -aethylmethan 92.
— -allen 108.
— -alloxan 599, **602**.
— -allylcarbinol 148.
— -amidoaceton 369.
— -amidobuttersre 418.
— -amidoessigsäure **357**. 414.
— -amidoglycocoll 413.
— -amidopropionsreester 417.
— -amin 32, **190**.
— -aminobutan 190.
— -angelicalacton 423.
— -arsin 202.
— -aticonsäure **548**.
— -aziaethan 380.
— -bernsteinsren 520, 521.
— -bishydrazimethylen 380.
— -brenztraubensre 432.
— -butanoldisre 581.
— -butantricarbonsre 616.
— -butyrolactam 420.
— -butyrolacton **401**, 642.
— -carbinol 141.
— -cumalin 423.
— -cumalinsäure 587.
— -cyan-amid 498.
— — -bernsteinsäureester 615.
— — -tricarballylsre 636.
— -cyanursäure 490.
— -diacetylaceton 565.
— -diacetylen 110.
— -diaethylammoniumjodid 192.
— -diaminouracil 614.
— -dichlorbernsteinsäureanhydrid 547.
— -dihydroxyheptamethylen 378.

Dimethyl-diketon s. Diacetyl.
— -dioxyadipinsre 628.
— -dioxyglutarlactonsäure **594**.
— -dinitrobuttersre 443.
Dimethylen-imid 361.
— -weinsäure 626.
Dimethyl-essigsäure 284, **285**.
— -formocarbothialdin **476**.
— -furazan 380.
— -glutarsren 448, **580**.
— -glycidsäure 567.
— -glycocoll 413.
— -glyoxim 380.
— -glyoximhyperoxyd 380.
— -harnsren 606.
— -harnstoffchlorid 463.
— -heptenol 148.
— -hydantoïn 469.
— -hydracrylsre 397.
— -hydrazin 195.
— -hypoxanthin 611.
— -indol **447**.
— -indolessigsre 447.
— -isocrotonsre 327.
— -isocyanursre 490.
— -isopropylaethylenmilchsre 397.
— -isoxazol 379.
— -itaconsre 546.
— -jodamin 193.
— -ketazin **251**.
— -ketol 367.
— -keton 245.
— -ketopyrrolidon 444.
— -laevulinsre 446, 447.
— — -methylketon 377.
— -malonsre 446, **517**.
— -methylendithioglycolsäure 403.
— -nitramin 194.
— -nitrosamin 194.
— -nitrosooxyharnstoff 474.
[— -oktanonsre] 448.
— -oxalessigester 591.
— -oxalsre 391.
— -oxamid 187, **509**.
Dimethyl-oxaminsre 187.
— -oxeton 248, **563**.
— -oxytricarballyllactonsäure 633.
— -parabansre 599.
— -piperidin 192.
[— -propansre] 287.
— -propylmethan 92.
— -pyrazin 369, 556.
— -pyrrolidin 362.
— -pyrrolidon 420.
— -pyridon 424.
— -pyron 565, 620.
— -sorbinsre 333.
— -succinanil 525.
— -succinimid 525.
— -succinylchlorid 522.
— -thetin 404.
— — -dicarbonsre 404.
— -thioharnstoff 478.
— -thiosemicarbazid 480.
— -traubensre 432, **628**.
— tricarballylsäure **616**, 636.
— -uracil 598.
— -uramil 601.
— -valerolacton 402.
— -vinylbernsteinsre 548.
— -xanthin 612, 613.
Dimorphie 54.
Dimyricyl **93**, 146.
Dinatriumglycolat 340.
Dinitraethylsre 210.
Dinitrile 525.
Dinitro-aethylenharnstoff 467.
— -aethylsäure 197.
— -brombenzol 188.
— -capronsre 443.
— -dijodaethylen 178.
— -dimethylanilin 190.
— -glycoluril 467.
— -methan 181.
— -paraffine **180**, 234, 242, 250.
— -propan **181**, 286, 354, 360, 407.
Dinitrosodiisopropylaceton 254.
Dinitrostilbene 42.
Dioctylessigsre 287.
Diolefin-alkohole 149.
Diolefin-carbonsren 332.
— -e 109.
— -ketone 251.
Dioxaethylamin 355, **357**, 414.
Dioxalbernsteinsreaethylester 680.
Dioxalessigester-carbamid 592.
— -guanidin 592.
Dioxime 380, 629.
Dioximido-buttersreester 571.
— -hyperoxydbernsteinsre 630.
— -valeriansre 570.
Dioxo-behensre 332.
— -bernsteinsre 629.
— -buttersäure 571.
— -piperazine 416.
— -stearinsäure 332.
— -valeriansäure 571.
Dioxy-aceton 554, 555, **562**.
— -acetyldimethylessigsrelacton 571.
— aethylenbernsteinsren 621.
— -behensäure 566.
— -benzophenon 80.
— -bernsteinsren 35, 39.
— -buttersre 325, **566**.
— -butylmethylketon 562.
— -chinondicarbonsäureester 630.
— -dihydromethylheptenon 562.
— -dimethyl-acetessigsre 444.
— — -glutarsren 628.
— -essigsäure 425.
— -fumarsäure 628.
— -glutarsäure 628.
— -ketondicarbonsre 643.
— -isobuttersäure 566.
— -isoctylsäure 566.
— -maleïnsäure 625, **628**, 629.
— -malonsäure 587, 588.
— -nicotinsäure 594.
— -olefindicarbonsäuren 628.

Dioxy-oxobernsteinsäure-aethylester 629.
— -propantricarbonsäure 644.
— -propionsäure 565.
— -propylmalonsäure-dilacton 621, 628.
— -purin 610.
— -sebacinsre 628.
— -stearinsre 329, **566.**
— -suberinsäure 628.
— -tricarballylsre 643.
— -undecylsäure 566.
— -valeriansäure 566.
— -valerolacton 620.
— -weinsäure 468, 573, 625, **629.**
— — -bisamidoguanidin 630.
Diphenyl-bispyrazolon 630
— -butyrolacton 522.
— -nitrosamin 196.
— -oxytriazin 473.
Diprinalperoxydhydrat 227.
Dipropargyl 110.
Dipropionyl 342, 374.
— -cyanid **433,** 574.
Dipropyl-acetylenglycoldibutyrat 342.
— -carbodiimid 498.
— -chloramin 193.
— -glycolsre 392.
— -keton 246.
— -nitramin 194.
Dipyrazolonderivate 631.
Dirhodan-aethan 494.
— -methan 494.
Disaccharide 682.
Disacryl 238.
Dissociation 74, 625.
Disulfonaceton 249.
Disulfosren 233.
Dithio-acetal 233.
— -aceton 249.
— -acetylaceton 375.
— -aethylbuttersre 442.
— -aethyldimethylmethan 249.
— -carbaminsre 475.
— -carbazinsaures Diammonium 480.
Dithio-cyansäure 493.
— -diaethylamin 188, **196.**
— -diamidodimilchsäure 403.
— -diglycolsre 403.
— -dilactylsre 403.
— -dimethylamin 193.
— -glycol 350.
— -kohlensäure 456, **458.**
— -kohlensreaethylenester 458.
— -melanurensre 494.
— -tetraalkyl-amine 193.
— — -diamine 193.
— -tetrahydrothiophentetracarbonsre 681.
— -urazol 480.
— -urethane 475.
Divinyl 107, **109,** 618.
Docosan 93.
Dodecan 93.
Dodecylen 100.
Dodecylsre 288.
Doppelsäureamide, cyclische 416.
Dotriacontan 93.
Drehungsvermögen, magnetisches 72.
—, moleculares 68.
—, optisches 35, 67.
Dualistische Theorie 23.
Dünnsaft 684.
Dulcit 134, **646.**
Durochinon 374.
Dynam. Isomerie 542.
Dynamit 558.

E.

Ebullioskop 139.
Eicosan 93.
Eidotter 559.
Eieralbumin 696.
Eieröl 330.
Eisessig 283.
Eiweiss, krystallisirt 692.
Eiweisskörper oder -stoffe 168, 285, 567, 692, 694.
Elaïdin 559.
— -säure 42, **329.**
Elastin 704.
Elayl 98.
Elayl-chlorid 348.
Electricität, Wirkung auf Kohlenstoffvbdgn 80.
Electrolyse 80.
Electrosynthese 278.
Elementaranalyse, organische 2.
Elemiharz 705.
Elution 684.
Empirische Formel 13.
Emulsin 658, 683, **704.**
Enantiotropie 54.
Energieisomerie 542.
Enolform 48, 50.
Enzyme 683, **704.**
Epiaethylin 561.
Epibromhydrin 561.
Epichlorhydrin 325, 394, **560.**
Epihydrin-alkohol 560.
— -carbonsäure 567.
Epihydrinsäure 394, **566.**
Epijodhydrin 561.
Erdmandeln 288.
Erdöl 94.
Erdwachsarten 96.
Erlenmeyer'sche Regel **46,** 368.
Erstarrungstemperatur 20.
Erucasäure 42, **330,** 566.
Erythren 109.
Erythrin 618.
Erythrit 109, 119, 142, **618.**
Erythro-dextrin 689.
— -glucin 618.
— -glucinsäure 620.
Erythronsre 620.
Erythrose **619,** 638.
Erythrulose 620.
Essigester 295.
Essigesternitrolsre 513.
Essiggährung 282.
Essiggut 282.
Essigmutter 282.
Essigpilz 282.
Essigsre 23, 24, 31, 275, **281,** 554; Salze 283; Ester 295; Haloïdanhydride 297; Anhydrid 24, **300;** Amide 305 u. s. w.

Essigständer 282.
Essigstube 282.
Ester 149, 154, **292**.
— , cyclische 45.
Ester-bildung, Reactionsgeschwindigkeit 293.
— -spaltung 439.
Euglena viridis 688.
Euxanthinsäure 677.
Evonymus europaea 559.

F.

Fäulnissalkaloïde 359.
Farbe 63.
Farbstoffe 63, 283.
Fehling'sche Lösung 561, 626, 644, 682, 689.
Fellinsäure 705.
Fermente 683, **704**.
Ferricyankalium 267.
Ferrocyan-kalium 267.
— -wasserstoff 267.
Fette **291**, 532, 555, 559.
Fettkörper 84.
Fettsäuren 275; Aufbau. Abbau 289.
Fettsäure-ester 295.
— -nitrile 306.
Fibrine 697.
Fibrin-ferment 697.
— -globulin 697.
Fibrinogen 696.
Fibroïn 704.
Filtrirpapier, schwedisches 690.
Fischthran 94, 329, 330.
Flaveanwasserstoff 512.
Fleisch-brühe 413, 482.
— -extract 391, 394, 482.
— -milchsäure 39, **391**.
Fluor-alkyle 158.
— -aethylene 117.
— -chlorbromoform 271.
— -chloroform 271.
Fluorescenz 63.
Fluoroform 271.
Formal 228.
Formalazin 237.
Formaldehyd 31, 132, **220**, 229, 555
— -benzylphenylhydrazon 652.
Formaldehyd-harnsäuren 605.
Formalglycerin 560.
Formaldoxim 236.
Formalin 220.
Formamid **262**, 305.
Formamidin **268**, 311, 481.
Formamidoxim **269**, 312
Formazyl-carbonsre 269, 513.
— -derivate 51.
— -wasserstoff **269**, 513.
Formel, Ermittelung der Molecular- 11.
Formeln, empirische 12, 13; Constitutions-, rationelle, Structur-, Umsetzungs- 26.
Formhydroxamsre 268.
Formiate 261.
Formimidchlorid 264.
Formimidoaether **268**, 310.
Formine 260, 558.
Formisobutyraldol 365.
Formoguanamin 484, **500**.
Formonitril 262.
Formose 660.
Formoxim 236.
Formyl-(Radical) 259.
— -aceton **369**, 373.
— -bernsteinsreester 585.
— -chloridoxim **268**, 589.
— -diaminouracil 609.
— -essigsäure 422, 426.
— -harnstoff 468.
— -hydrazin 262.
— -ketone 373.
— -methylthiosemicarbazid 480.
— -tricarbonsäure 614.
— -trisulfosäure 258, **271**, 454.
Frucht-essenzen 294.
— -zucker **659**, 660.
Fructose 221, 238, **659**, 684.
Fructosecarbonsre 676.
Fucose 641.
Fuchsin-schweflige Sre, Reag. a. Aldeh. 216, 651, vide Aldehyde.
Fulminursäure **275**, 574.
Fumaraminsre 537.
Fumardialdehyd 372.
Fumarsäure 35, 39, 42, 43, 81, 105, **536**, 539, 592, 615, 636.
Fumarylchlorid 537.
Furazan-carbonsre **570**. 589.
— -dicarbonsäure 630.
Furazanpropionsre **570**, 593.
Furazanring 380.
Furfuracrylsäure 595.
Furfurallävulinsre 631.
Furfuran-abkömmlinge 345, 377.
— -carbonsren 679.
Furodiazole 380.
Furonsäure 532.
Fuselöl 136.

G.

Gährung 134, **556**, 653, 654.
Geistige 134, 683, schleimige d. Traubenzuckers 653.
Gährungs-amylalkohol 136, **143**, 144, 145.
— -milchsäure 39, **389**.
Galactane 658.
Galactit 658.
Galactoarabinose 685.
Galactonsäure 401, 675.
Galactose 136, **658**, 685, 687.
Galactosecarbonsre 402, **676**, 677.
[Gala-heptanpentoldisre] 680.
— -heptit 647.
— -h ptonsäure 660, **676**.
— -heptose 660.
— -octose 660.
— octonsäure 660, **676**.
Gallenstoffe 704.
Gallisin 655.
Gasbaroscop 8, 15.
Gasgleichung 17.
Gasuhrenfüllung 556.
Gasvolumometer 8.
Gaultheria procumbens 131.

Gefrierpunktserniedrigg. 18, **19**.
Gehirn 558.
Gelatin 702.
Genfer Namen 52, 85.
Geranial 238.
Geraniol 148, 149, 445.
Geraniumsäure 333.
Gerbstoffe 649.
Germaniumaethyl 206.
Gerstenzucker 684.
Getränke, Gewinnung alkoholhaltiger 137.
Gleichwerthigkeit der Kohlenstoffaffinitäten 33, 231, 452.
Globuline 696.
Glucamin 647.
Glucase 686.
Glucogen 686, **688**.
Gluco-heptit 647.
— -heptonsäure 676.
— -heptose 660.
— -nonit 647.
— -nonose 647, **660**.
Gluconsäure 401, **674**.
Glucooctit 647.
Glucooctonsre 676.
Glucooctose 647, **660**
Glucosamin 656, **657**, 703.
Glucosane 687.
Glucosazon 655.
Glucose 135, 639, 648, 649, **655**, 660, 667.
— -amidoguanidin 657.
— -carbonsäure 676.
— -mercaptal 657.
Glucoside 649, 650, 655, 656.
Glucoson 656.
Glucuronsäure **677**, 703.
Glutaconsäure 529, **549**, 584, 586, 636, 644.
Glutamin 72, **583**.
— -säure 583, 692.
Glutar-imid **529**.
— -säure **528**, 644.
— -dihydrazid 529.
Glutazin **586**, 594.
Glutin 702.
— -peptone 703.
— -säure 550.
Glyceride 558.
Glycerin 118, 136, 146, 260, **554**, 560, 588, 683.
— -aether 560.
— -acetal 561.
— -aldehyd 561.
— -keton 562.
— -nitrat 558.
— -phosphorsäure 558.
— -säure 284, 394, **565**, 567.
— -schwefelsäure 558.
Glycerose **562**, 638, 660.
Glyceryl-chlorid 557.
— -triurethan 561.
Glycid 560.
— -acetat 561.
— -säure 394, **566**.
Glycin s. Glycocoll 411.
— -anhydrid 416.
Glycocholsäure 412, **705**.
Glycocoll 265, **411**, 469, 604, 692.
— -amid 413.
Glycocyamin, -cyamidin 482.
Glycol 140, **339**, 342, 452, 502.
— -acetal 364.
— -acetate 350.
— -aethylaether 343.
— -aldehyd, s. Glycolylaldehyd.
— -azid 405.
— -bromacetin 350.
— -bromhydrin 346
— -carbonat 452.
Glycol-chloracetin 350.
— -chlorhydrin 140, 340, 346.
— -diformin 350.
— -dimethylacetal 364
— -dinitrat 340, **349**.
— -hydrazid 405.
— -ide 394.
— -imidohydrin **405**.
— -jodacetin 350.
— -jodhydrin **346**, 347.
— -methylenacetal 343.
— -nitrohydrin 354.
Glycologlycolsäure 393, 569.
Glycolsäure 139, 281, **315**, 340, **388**, 425, 502, **556**.
— -aethylenester 394.
— -amid 302, **405**.
— -anhydride 393.
— -ester 392.
— -imidohydrin **302**, **405**.
— -methylenester 394.
— -nitril 406.
Glycolschwefelsäure 340, **349**
Glycolureïn 467.
Glycoluril 372, **467**, **468**, 597.
Glycolursäure 468.
Glycolyl-aldehyd 140, 221. 226, 340, **364**, 638.
— -brenztraubensre 569.
— -guanidin 482.
— -harnstoff 468.
Glycoproteïde 698.
Glycoproteïne 698.
Glycose s. Glucose.
Glycoside s. Glucoside.
Glycosin 371.
Glycylalanin 704.
Glycylglycin 417.
Glyoxal 139, 226, 340. **371**, 467, 502, 629, 656.
— -bisguanidin 380.
Glyoxaline **371**, 374, 469.
Glyoxal-osazon 381.
— -osotetrazon 381.
— -säure s. Glyoxylsre.
— -ylharnstoff 597.
Glyoxim 380.
— -hyperoxyde 380.
Glyoxyl-carbonsre 570.
— -harnstoff 597.
— -isobuttersäure 571.
— -propionsre 447, **570**.
— -säure 139, 226, 259, 315, 340, **425**, 470, 502, 556, 588.
— -thiocarbamid 597.
Granulobacillus 391.
Granulose 688.
Grenz-alkohole 130.
— -kohlenwasserstoffe 82, 84, 86, 94.
— -verbindungen 28.

Grubengas 25, 86.
Grünmalz 135.
Grünspan 284.
Grundformen, typische 24.
Gruppen 29.
— -**chromophore** 63.
Guajacol 629.
Guajol 238.
Guanamine 481, **500**.
Guanazol 484.
Guaneïde 481.
Guanidin 274, 450, **481**.
— -**essigsäure** 482.
— -**glyoxylsre** 597.
— -**propionsäure** 482.
Guanidodikohlensre 483.
Guanin 481, 597, 609, **611**, 699.
Guano 604, 611.
Guanolin 483.
Guanyl-guanidin 484.
— -**harnstoff** 483.
Gulonsäure 674.
Gulose 658, 674.
Gummiarten 688.
Gummisäure 689.

H.

Hämatin 701.
— -**säure** 701.
Hämato-chromogen 701.
— -**porphyrin** 701.
Hämin 701.
Hämoglobine 700.
Hämopyrrol 701.
Halbortho-oxalester 508.
— -**oxalsäure** 507.
Halbschattenapparat 684.
Halogenacetylene 117.
Halogenalkyle 112, **156**.
Halogene, Bestimmung 9.
Halogenide 256.
Halogen-ketoxime 370.
— -**mononitroparaffine** 174.
— -**olefine** **115**, 161.
— **paraffine** 112.
Hanföl 330.
Harn-sre 596, **603**, 607, 609
— -**säuren**, methylirte 606.
— -**stoff** 31, 269, 274, 458, **463**, 487, 511, 568.
Harn-stoffchloride 462.
— -**stoffe**, alkylirte 465, gemischte 185.
Hectographenmasse 556.
Hedonal 461.
Hefe **184**, 556.
Hemiëdrie 35.
Hemiterpen 109.
Hen-eicosan 93.
— -**triacontan** 93.
Heptachlor-aethyliden-aceton 251.
— — -**propan** 248.
Hepta-cosan 93.
— -**decan** 93.
— -**methylen** 97.
Heptan **93**, 145.
[**Heptandisäure**] 532.
Heptanhexacarbonsäure 681.
[**Heptanpentoldisre**] 680.
[**Heptantrion**] 565.
Heptenylamidoxim 312.
Heptinsäure 569.
Heptolactam 420.
Heptolacton 402.
— -**essigsre** 584.
Heptosen 648, **660**.
Heptyl-acetat 102.
— -**alkohol** 145.
— -**halogenide** 159.
— -**säure** 287, **288**,
— -**senföl** 496.
Heracleum giganteum 145, 146, 281, 285, 295.
— *sphondylium* 146, 281.
Hesperidin 641.
Heterocyclische Verbindungen 83, 84.
Heteroxanthin **611**, 612.
Hexa-aethylmelamin 499.
— -**alkyldiarsoniumverbdgn** 203.
— -**chlorbenzol** 111.
— -**chlordiketo-R-hexen** 542.
— -**chlordimethyltetroxan** 229.
— -**chlordimethyltrioxan** 229.
Hexa-contan **91**, 146.
— -**decan** 93.
Hexa-decylalkohol 146.
— -**decylen** 296.
— -**decylsre** 288.
— -**diën** 109.
— -**diindiol** 343.
— -**hydro-benzol** 97.
— — -**mesitylen** 95.
— — -**pyrazin** **363**, 416.
— — -**pyridin** 362.
— — -**terephtalsre** 43.
— — -**xylol** 95.
— -**methylbenzol** 108.
— -**methylen** 97.
— — -**bromid** 349.
— — -**diamin** 361.
— — -**glycol** 341.
— — -**tetracarbonsre** 635.
— — -**tetramin** 234.
— — -**triperoxydiamin** 227.
— **methylmelamin** 499.
Hexan 91, **92**, 93.
— -**dekacarbonsre** 681.
[**Hexandion**] 374, 376.
[**Hexandisäure**] 532.
[**Hexanolid**] 401.
[**Hexantriol**] 556.
Hexaoxybenzolkalium 272.
Hexaoxymethylendiamin 227.
Hexensäuren 327.
Hexenylamidoxim 312.
Hexinsäure 569.
Hexite **644**, 663, 665.
Hexonsäuren 665, **672**.
Hexosen **649**, 663, 699.
Hexyl-alkohol 145.
— -**butyrolacton** 402.
Hexylen-glycole 341.
— -**oxyd** 345.
Hexyl-erythrite 109, **619**.
— -**glycerinaldehyd** 562.
— -**halogenide** 159.
— -**jodid** 645.
— -**propiolsre** 332.
— -**säuren** 287, **288**.
Hippophaë rhamnoïdes 575.
Hippursäure 412, 604.
Histidin 693.
Hoffmann'sche Tropfen 152.

Holz-essigfabrikation 282.
— -faserstoff 690.
— -geist 131.
— -gummi 689.
— -zucker 640.
Homo-asparaginsre 581.
— -cholin 356.
— -coniinsäure 419, 420.
— -laevulinsäure 446.
Homologe Reihen 30.
Homopiperidinsre 418.
Homoterpenylsre 582.
Hornstoff 704.
Hutpilz 647.
Hyalogene 699.
Hydantoïn 468, 481.
— -säure 468, 481.
Hydracetamid 235.
Hydracetylaceton 244, 251, 867.
Hydracrylsre 340, 396.
Hydramine 355.
Hydrazido-acetaldehyd 365.
— -mesoxalsreimid 589.
Hydraziessigsäure 428.
Hydrazin 194, 484.
Hydrazincarbonsreester 472.
Hydrazinharnstoffe 467.
Hydrazino-fettsren 421, 427.
— -nitrile 236.
Hydrazipropionsre 434.
Hydrazobenzol 47.
Hydrazo-dicarbonamid 473.
— -dicarbonamidin 485.
— -dicarbonimid 473.
— -dicarbonthiamid 480.
— -dikohlensre 473.
— -fettsren 421.
— -formamid 473.
Hydrazon 236, 251, 380, 429, 434, 652.
Hydrazothiodicarbonamid 480.
Hydrazoxime 381.
Hydroaromatische Verbindungen 83.
Hydro-chelidonsäure 595.
Hydro-chinontetracarbonsäure 594.
Hydrolyse 135.
Hydro-muconsäuren 532, 549.
— -pyridinderivate 441.
— -resorcin 529.
— -sorbinsäure 327, 333, 567.
— -uracil 470.
Hydroxamoxim der Benzoësre 257.
Hydroxamsren 176, 257, 311.
Hydroxyadipinsäure 584,
Hydroxycaffeïn 606, 613.
Hydroxylaminofettsren 407.
Hydroxyl-form 48.
Hydroxylgruppe 30.
Hydroxylaevulinsren 447, 448, 570.
Hydroxyl-amin 274.
— -amine, Alkyl- 196.
— -aminketone 370.
— -aminoessigsäure 407.
— -aminobutylglycerin 555, 619.
— -harnstoff 474.
— -oxamid 510.
Hydroxy-sebacinsre 584.
— -tetramethylpiperidin 253.
Hydurilsäure 603.
Hypnoticum 461.
Hypogäasäure 328.
Hypoxanthin 597, 609, 611, 699.

I.

Idit 646.
Idonsäure 640, 675.
Idose 646, 658, 675.
Idozuckersäure 666, 678.
Ilex paraguayensis 613.
Imidazole 371.
Imidazolone 369.
Imidazolylmercaptane 369
Imid-basen 190.
— -chloride 257, 309.
Imide von Dicarbonsren 505, 524.
Imide von Glycolen 361.
Imido-acetessigsrenitril 443.
— -acetonitril 414.
— -acetyloxalessigsäure 630.
— -aether 257, 310.
— -allantoïn 597.
— -bernsteinaethylestersre 627.
— -brenztraubensre 433.
— -dicarbonsreester 470.
— -dioximidokohlensäure 471.
— -gruppe 30.
— -kohlensäure 471.
— -malonamid 515, 589.
— -malonylamid 574.
— -oxalaether 512.
— -pseudoharnsäure 600.
— -thiocarbonsäure 474.
— -thiourazol 480.
Inactivität, optische (inactiv) 35.
Indol 693.
Intramolecularer Ausgleich 40.
Inulin 688.
Inversion 135, 683.
Invertin 135, 683, 704.
Invertzucker 659, 683.
Jonisationsisomerie 50.
Iriswurzel 288.
Isaethionsäure 350, 352.
Isatin 48.
Iso-acetonitril 273.
— -aconitsäure 617.
— -äpfelsäure 574.
— -allylamin 192.
— -amylaether 154.
— -amylamin 190.
— -amylen 101, 102, 103, 144, 145.
— — -glycol 341.
— — isonitrosocyanid 370.
— — -nitrosat 370.
— -amylhalogenide 159.
— -amylidenaceton 255.
— -asparagin 580.
— -barbitursäure 608.
— -bernsteinsre 285, 516

Iso-butantricarbonsäure **614**, s. a.
— -butenyltricarbonsre 529.
— -buttersäure **142**, **285**.
— — -anhydrid **301**.
— -butyl-acetaldehyd **224**.
— — -acetamid **306**.
— -butylaldehyd **224**, 342.
— -butylalkohol **142**.
— -butyl-amin 190.
— — -bernsteinsre 519.
— — -brenztraubensre **432**.
— — -butyrolacton **402**.
— — -carbinol 137, **143**.
— -butylen 98, 100, 101, **102**, 142.
— — -glycol **346**.
— — —-chlorhydrin 346.
— — -oxyd **345**.
— -butyl-essigsäure **287**, 309.
— — -haloïde 159.
— -butyr-aldol 365.
— — -aldoxim 236.
— — -isovaleraldol 365.
— -butyronoxim 250.
— -butyrylchlorid 299.
— -butyrylbrenztraubensäure 571.
— -butyrylcyanid 433.
— -butyrylformaldehyd **373**, **444**.
— -butyrylglutarsre 595.
— -caprolacton 46, 328, **401**, 583.
— -chinolin 78, 83.
— -cholesterin 705.
— -cholin 356.
— -citronensäure 633.
— -crotonsäure 42, **325**.
— -cyan-tetrabromid 485.
— -cyanide s. Isonitrile.
— -cyanoxyd = i-Cyanoxyd 485.
— -cyan-säure 487.
— — -saures Kalium 266, **487**.
— — -säureester 184, 465, **487**, 495.
Iso-cyanurimid 498.
— -cyanursreester 490.
— -dehydracetsäure 423, **440**, **587**.
— -dialursäure 608.
— -dibrombernsteinsre 535.
— -dibutylen 101.
— -dulcit 641.
— -erucasäure 330.
— -glucosamin 656, 659.
— -harnsäure 603.
— -heptensäure 328.
— -heptylensre 402, 582.
— -hydrosorbinsre 327.
— -lauronolsre 448.
— -loge Reihen 30.
— -maltose 686.
— -melamin 498.
Isomerie, chemische 31.
—, dynamische 542.
—, geometrische 41.
—, physikalische 35.
Iso-muscarin 366.
— -nitraminacetessigester 570.
— -nitraminfettsren **420**, 427.
— -nitrile 26, 47, 259, 270, 271, **272**.
— -nitril-Reaction 189, 270.
— -nitropropan 178.
— -nitroso-acetessigester **571**, 630.
— — -aceton 379.
— — -acetylaceton 564.
— — -barbitursäure 602.
— — -essigester 630; vgl. 429.
— — -ketone 242, **378**, 440.
— — -laevulinsäure **571**, 593.
— — -malonsäureester 574, **589**.
— — -malonylguanidin 600.
— — -malonylharnstoff 589.
— — -propionsäure 434.
— -ölsäure 329.
Iso-phoron 245, **252**.
— -pren 109.
— -propenylaethylaether 154.
— -propylacetylen 108.
— — -acetylencarbonsäure 332.
— — -acetylvaleriansre 448.
— — -acrylsäure 327.
— — -äpfelsäure 581.
— — -aether 154.
— — -aethylen 103.
— — -aethylenoxyd 345.
— — -alkohol 136, 140, **141**, 555.
— — -amin 190.
— — -bernsteinsäure 519, 633.
— — -bromid 159, **160**.
— — -butyrolacton 402.
— — -carbinol 142.
— — -chlorid 159.
— -propylenmalonsäure 535.
— -propyl-essigsre 286.
— — -glutarsäure 529.
— — -glutolactonsre 583.
— — -glycerinsre 566.
— — -glyoxal 373.
— — -haloïde 141, 159.
[— — -heptanonsre] 448.
— — -isoamyl-aethylalkohol 128.
— — -isobutylglycerinsre 566.
— — -jodid 159.
— — -methylcaprolacton 402.
— — -paraconsäure 582.
— -propylidenacetessigester 441, 448.
— -propylidencyanessigester 535.
— -propylisoparaconsre 582.
— -propylpyrrolidon 420.
— -propyl-tricarballylsre 616.
— — -vinylbernsteinsre 548.
— -puron 605.

Iso-pyrotritarsäure 376.
— -rhamnonsäure 642.
— -rhamnose 641.
— -saccharin **642**, 686.
— -sulfocyansre allylester 496.
— -thio-acetanilid 302.
— — -cyansäure 48, 492.
— — -cyansreester 184, **495**.
— — -cyanursreester 497.
— -thiuramdisulfid 476.
— -triaethylin 364.
— -trichlorgylcerinsäure 432.
— -uretin 269, 312.
— -valeraldehyd 79, **224**, 416, 550.
— -valeraldorim 236.
— -valeralglutarsre 550.
— -valeriansre 117, 286.
— -valeroïn 343.
— -valerylchlorid 299.
Isoxazole 370, **379**.
Isoxazolonhydroxamsre 592.
Isoxime 236.
Isozuckersäure 680.
Ita-brombrenzweinsäure **527**, 528, 582.
— -chlorbrenzweinsäure **527**, 582.
Itaconsäure 81, **548**, 582.
— -Homologe 546.
— -anhydrid 47, 544.
— -ester 544.
Itaconanilsäure 544.
Itamalsäure 582.

J.

Jod-Bestimmung: 10; Reaction auf Stärke 688.
— -acetal 229.
— -acetaldehyd 226.
— -aceton **248**, 366.
— -acetoxim 370.
— -acetylen 117, 331.
— -acrylsäure 323.
— -aethyl 139, **161**.
— -aethylamin 358.
— -allyl 162.
— -allylen 118.
Jod-bernsteinsre 526.
— -buttersäure 317.
— -cyan s. Cyanjodid.
— — -essigsre 317, 515.
— -fumarsäure 542.
— -isobuttersre 318.
— -kohlenstoff s. Tetrajodmethan.
— -methandisulfosäure 460.
— -methylaether 230.
— -milchsäure 394.
Jodoform 138, 246, 258, **270**, **453**; Reaction 138.
Jod-propiolsäure 331.
— -propionaldehyd 557.
— -propionsre **317**, 396, 532, 594.
— -stearinsäure 329.
— -tetronsre 569.
Johannisbeerwein 137.

K.

Kakodyl 203.
— -oxyd **202**, 284.
— -verbindgn. 200.
— -wasserstoff 202.
Kalium-alkyle 209.
— -hydrür 87.
— -isocyanat 487.
Kanarin 494.
Kandiszucker 684.
Kartoffel-spiritus 137.
— stärke 137.
Kautschuk 109.
Keratin 704.
Kern-isomerie 31, 33.
— -seifen 291.
— -synthesen 91.
— -theorie 23,
Ketazine **251**, 652.
Ketine 369.
Ketipinsäure **630**.
Ketoform 48, 50.
Keto-bernsteinsregruppe 590.
— -brassidinsäure 332.
— -buttersäure 434.
— -cyclobutantricarbonsäure 635.
— -glutarsregruppe 593.
Ketohexosen **659**.
Ketole 366.
Ketomalonsregruppe 587.
Ketomethylcaprolactoncarbonsre 629.
Keton-alkohole **366**, **647**.
— -chloride **244**.
Ketone: 212; Mono- **239**, Di- 373; Tri- **564**; Tetra- 620; Hexa 671; Cyclische- 531.
Keton-carbonsre; Mono- **430**, 587, 628; Di- 571, 629; Tri- 621, 643; Tetra- 680.
Keton-haloïde **113**, **244**.
— -phenylhydrazone 251.
— -säureamide 432.
— -säurenitrile **309**, **433**, 442.
— -säureoxime 433.
— -spaltung des Acetessigesters 439; des Oxalessigesters 591.
Keto-oxystearinsre 330, 570.
— -pentamethylen **531**.
— — -carbonsreester 532.
— -piperidin **420**.
— -semicarbazon **251**.
— -stearinsre 328, **332**, **448**.
— -substitutionsproducte 241.
— -trimethyldihydroisoxazol **254**.
— -valerolactoncarbonsäure 629.
Ketoxime 179, **250**.
Ketoxim-amine 370.
— -carbonsäuren 278.
Kettenisomerie **31**, **33**.
Kjeldahl's Methode 9.
Kieselguhr 558.
Kieselsäureester 166.
Kirsch-gummi 685.
— -wasser 137.
Klärsel 684.
Kleberproteïne 697.
Kleesäure 505.
Kleesalz 505.
Knall-quecksilber 274.

Knall-säure 26, 29, 259, **273**.
— -silber 268, **275**.
Knoblauchöl **147**, 169, 170.
Knochengewebeleim 702.
Knochenöl **703**.
Knorpelleim **703**.
Kochpunkt 3, **60**.
— -bestimmung 60.
— -erhöhung 17.
— -temperatur absolute 19.
Kohlen-dioxyd 136, 260, 281, 449, **450**.
— -disulfid **457**.
— -dithiolsäure **456**, **458**.
— -hydrate **681**.
— -monosulfid 272.
— -monothiolsre **456**, **458**.
— -oxybromid 455.
— -oxychlorid 79, **455**.
— -oxychloridbromid **455**.
— -oxyd 26, 29, 79, 81, 87, 259, 260, **271**, 281, **450**, **506**.
Kohlenoxyd-Hämoglobin **700**.
— -Kalium 272.
— -Nickel 272.
— -spaltung des Oxalessigesters 591, des Dioxobernsteinsäureesters **629**.
— -oxysulfid **100**, **456**, 495.
— -sre s. Kohlendioxyd.
— -säureester 451, 452, **453**.
— -stoffaluminium 87.
— — -atom 27.
— —, asymmetrisches 37, 55.
— — -endständig **33**.
— — -modelle 37.
— -stoff-bestimmung 3.
— — -bindung, einfache 27, mehrfache 44.
— — -verbdgen, aliphatische acyclische 82, 84, aromatische carbocyclische 82, gesättigte und ungesättigte 28, kettenförmige 82, optisch active 38, 67.
Kohlenoxyd-wasserstoffe 84, Halogenderivate der 110.
Komansäure 586.
Kopfer's Verfahren 5.
Korksäure 329, **533**.
— -dialdehyd 372.
Kornbranntwein 137.
Kreatin **190**, **482**.
Kreatinin 483.
Krystall-Alkohol 132.
— -Chloroform 270.
— -element 55.
— -form 3, 53.
— -linsenglobulin 697.
— -molsectil 55.
Kuhbutter 288.
Kunst-butter 291.
— -hefe 137.
Kynanaethine 309.

L.

Lab 700.
Lactalbumin 696.
Lactamform 48.
Lactame 44, 45, **419**.
Lactamid 405.
Lactarius volemus 647.
Lactate 390.
Lactazame 424, 592.
Lactid **394**.
Lactide 394.
Lactimform 48.
Lactimid 417.
Lactimidohydrin 405.
Lactobionsäure 685.
Lactobiose 685.
Lactone 44, 45, 397.
Lactonsäure 675.
Lactonsäuren 575, 581, 583, 633, 642.
Lactose 685.
— -carbonsäure 685.
Lactursäure 469.
Lactylharnstoff 469, 470.
Lactylomilchsäure 393.
Laevulinessigsre 595.
Laevulinsäure 422, **445**, 630.
— -aldehyd 373.
— -amid 447.
— -hydrazid **447**.
— -oxim 447.
— -phenylhydrazon 447.
Laevulose 445, **659**, 676.
Laevulosantrinitrat 659.
Lanocerinsäure 705.
Lanolin **705**.
Lanopalminsre 705.
Laurin-aldehyd 224.
— -säure 247, 287, 288,
— — -amid 306.
Lauron **246**.
Laurus nobilis 288.
Lebenskraft **1**.
Leber-stärke 688.
— -thran s. Fischthran 330.
Lecithin 356, 558, **559**, 705.
Leder 702.
Leim, flüssiger 702.
Leim-substanzen 702.
— süss s. Glycocoll 411.
Leinöl 330.
— -säure 330.
Leiocom 689.
Leitfähigkeit, electr. 72.
— moleculare 73.
Lepargylsäure 533.
Leuchtgas 98.
Leucin 39, 72, **415**, 692, 705.
Leucinimid 417, 692.
Leucinsäure 392.
Leucotursäure 603.
Leucylleucin 417.
Lichenin 688.
Lichtbrechung 63.
Licht, Wirkung auf Kohlenstoffverbdgn. 79.
Liebig's Kaliapparat 4.
Lignose 690.
Ligroïn 95.
Linalool 149, 445,
Links-äpfelsäure 576.
— -asparagin 579; -säure 579.
— -glycerinsäure 565.
— -mandelsäure 71.
— -milchsäure 39, **390**.
— -weinsäure 35, 40, 71, **627**.

Linolsäure 330.
Löffelkraut 496.
Löslichkeit 62.
Löslichkeitserniedrigung 22.
Lösungsvolum, moleculares 22.
Lufthermometer 59.
Lupeol 705.
Lupeose 687.
Lutidindicarbonsreester 570.
Lycin **357**, 414.
Lycium barbarum 357.
Lysalbinsre 696.
Lysidin 360.
Lysin 568, 693.
Lyxonsäure 640, **642**.
Lyxose 640.

M.

Magensaft 697.
Magnesiumalkylverbindungen **209**, 338, 440.
Maischprocess 137, 686.
Malamid 578.
Malaminsäureester 577.
Malate 577.
Maleïn-aminsäure 538.
— -anil 538.
— -hydrazid 538.
— -säure 35, 39, 42, 43, 105, **537**, 539; Electrolyse 81.
Malon-aethylestersrechlorid 515.
— -amid 515.
— -aminsäureester 515.
— -dialdehyd 372.
— -diamidoxim 515.
— -diessigsäure 635.
— -dihydroxamsre 515.
— -hydrazid 515.
— -nitril 515.
— -säure 274, 279, 282, 315, 324, 470, **513**, 615.
— -anhydrid 514.
— -säureester 279, 372, **514**, 591, 599.
— -tricarballylsre 636.
Malonyl-chlorid 515.
Malonyl-guanidin 599.
— -harnstoff **599**, 608.
Malto-bionsäure 686.
— -biose 686.
Maltonsäure 674.
Maltose 686.
— -carbonsre 686.
Malz 135.
Malzzucker 135, 136, **686**.
Mandel-öl 329.
— -säure 39, 71.
Manna 645, 687.
Mannid 645.
Mannit 119, 134, **645**.
Mannitan 645.
Manno-heptit 647.
— -heptonsäure 676.
— -heptose 660, 676.
— -nononsäure 660, **677**.
— -nonose 660.
— -nsäure 673.
— -octit 647.
— -octonsäure 660, **676**.
— -octose 647, **660**.
Mannose 654.
— -carbonsre 676.
Mannozuckersäure 678.
Margarine 291.
Margarinsre 247, 287, **289**.
Meerrettigöl 496.
Mekonsäure 586.
Melam 499.
Melamin 497, **499**.
Melampyrin 646.
Melanurensäure 499.
Melasse 137, 684.
Melecitose 687.
Melem 499.
Melibiose 686.
Melissinsre 287, **289**.
Melissylalkohol **146**.
Melitose 687.
Melitriose 687.
Mellon 499.
Mendius'sche Reaction 184.
Menthon 402, **448**.
— -isoxim 420.
Mercarbid 507.
Mercaptalcarbonsre 403.
Mercaptale 223, 233, 638.
Mercaptancarbonsren 402.
Mercaptane, Mercaptide 100, 167, **168**, 252, 350
Mercaptolcarbonsäuren **403**.
Mercaptole 243, **249**.
Mercaptothiazole 475.
Mercuralkylvbdgn **211**.
Mercurialis perennis und *annua* 189
Merotropie 47, **51**.
Mesa-chlorbrenzweinsre 527.
— -conaethylestersäure **544**.
— -consre 42, 431, 443, **544**.
— —; Homologe **547**.
— -dibrombrenzweinsre 528.
eMsiten-lactam **423**, **424**.
— -lacton **423**, 587.
Mesitonsäure **446**, 584.
Mesitylen 108, **244**.
Mesitylnitrimin **254**.
Mesityl-oxyd **244**, 248, **251**, 252, 446.
— — -oxalsäure 570, 572.
— — -oxim 253.
— — -semicarbazon **254**.
— — -sesquimercaptol 367.
— -säure **525**, **584**.
Mesodinitro-paraffine **180**, 250.
— -propan 180.
Meso-form 520.
— -porphyrin 701.
— -weinsäure 35, **40**, 43, 72, 539, 622, 627.
Mesoxalsäure 470, 556, **587**, 596.
Mesoxalylharnstoff **601**.
Metacroleïn 238.
Meta-formaldehyd 221.
— -kohlensäure **451**.
Metaldehyd 223.
Metallcarbide 95.
Metallorganische Verbindungen 207.
Meta-merie 31.
— -propylaldehyd 224.

Meta-saccharin **642**, 643.
— -saccharinsre 401.
— — -zuckersäure 678.
Methacrylsre **326**, 530.
Methan 26, 27, 81, **86**, 284.
— -derivate 82.
[Methanal] 220.
[Methanol] 131.
— -trisulfosre 460.
Methantricarbonsre 614.
Methazonsre 178, 511.
Methenyl (Radical) 29, 256.
— -amidin 268.
— -amidoxim **269**, 312.
— -bisacetessigester **570**, 631.
— -bisacetylaceton 564.
— -bismalonsreester 636.
— -carbohydrazid 473.
Methin (Radical) 29, 256.
Methin-trisulfosäure 233, **271**.
Methionsre **233**, 563.
[Metho-4¹-aethyl-4-heptan] 86.
Methose 660.
Methoxy-butyronitril 407.
— -caffeïn 606, 613.
— -isocrotonsre 422.
Methoxylamin 196.
— -dimethylacetessigester 569.
Methoxymesityloxyd 369.
Methyl-acetbernsteinsre 593.
— -acetessigsre 381, 442.
— -acetobutylalkohol 368.
— -acetopyronon 620.
— -acetylen 107, **108**.
— — -carbonsre 332.
— -acetylharnstoff 468.
— -adipinsre 532.
— -äpfelestersäure 440.
-äpfelsäuren 581.
— -aether 32, **151**.
— — -glycolsre 392.
— -aethyl-acetylen 108.
— — -aether 150.
— — -propylisobutylammoniumchlorid 45.
Methyl-aetherglycolsäure 392.
— -aethyl-acetaldehyd 224.
— — -aticonsre 548.
— — -acetonitril 309.
— — -acroleïn 238.
— — -äpfelsäure 581.
— — -aethylen 103.
— — aethylen-imid 362.
— — -oxyd 345.
— — -amin 191.
— aethyl-carbincarbinol 137, **144**.
— — -carbinol 141.
— — -diketon 574.
— — -essigsre 284, **286**.
— — -glycolsäure 392.
— — -glycolsrenitril 406.
— — -glyoxim 380.
— — -glyoximhyperoxyd 380.
— — -hydracrylsre 317.
— — -keton 247.
— — -ketondiaethylsulfon 249.
— — -maleïnsäure 701.
— — -melamin 499.
— — -nitramin 194.
— — -oxybuttersäure 397.
— — -oxyessigsre 327.
— — -pinakon 247.
— — -thetin 404.
Methylal 228.
Methyl-aldehyd 220.
— -alkohol 27, 31, 118, **131**, 221.
— -alkylketone 216.
— -alkylketoxime 250.
— -alloxan 602.
— -allylnitramin 194.
— allylpropylcarbinol 397.
— -amidocapronsre 419.
— -amidovaleriansre 418.
— -amin 24, 26, 27, 189.
— -arabinosid 640.
— -azosäure 195.
— -bernsteinsre 519.
— -bromid 159, **160**.
— -brommalonsreester 517.
[Methyl-butanal] 224.
[— -butanalon] 373.
[— -butanon] 247.
[— -butansre] 286.
[3-Methyl-1-butin] 108.
Methyl-butylamin 191.
— -butylessigsre **287**, 676.
— -butylnitramin 194.
— -butyltetrazon 196.
— -butyrolacton 401.
— -butyrolactoncarbonsre 575.
— -caprolactam 420.
— -carbaminsreester 462.
— -carbimid 488.
— -carbylamin 273.
— -chloramylamin 358.
— -chlorid 27, 159, **160**, 186.
— -chinolin 365.
— -chloroform 114, **115**, 312.
— -crotonsäure 327.
— -cyanamid 498.
— -cyanid. 309.
— -cyclohexanon 402.
— -diacetamid 305.
— -diaethylessigsäure 287.
— -diaethylmethan 92.
— -diamidopyrimidin 608.
— -dichlorpropylketon 374.
— -dichlorpyrimidin 598.
— -dihydrofurfuran 368.
— -dihydropyrrol 368.
— -dihydrotrimesinsäure 432.
— -dijodamin 193.
— -dimethylbutyrolacton 402.
— -dimethylphenylpyridazolon 447.
— -dioxytriazin 461.
— -disulfid 170.
— -divinyl 109.
Methylen-amidoacetonitril 266, 412, **414**.
— -bernsteinsre 543.
— -bispiperidin 635.
— -bromid **230**.
— -chlorid 26, **230**.
— -citronensäure 633.

Methylen-cyanhydrin 412.
— -cyanid 515.
— -diacetamid 305.
— -diaethylaether 228.
— -diaethylsulfon 233.
— -diessigester 231.
— -dimalonsreester 635.
— -dimethylaether 228.
— -disulfosäure **233**, 494.
— -glucose 657.
— -glutarsäure 549.
— -glycol 221.
— -gruppe 29.
— -harnstoff 466.
— -hydrinsulfosre 233.
Methylenitan 660.
Methylen-jodid 36, 98, **280**, 271.
— -lactat 394.
— -malonsäurcester 535.
— -mercaptal 233.
— -rhodanid 494.
— -succinimid 525.
Methyl-essigsäure 284.
— -formylessigsäureester 422.
— -fumarsäure 544.
— -furfurol 641.
— -glucosid 656.
— -glutaconnitrilsre 549.
— -glutarsäure 529.
— -glutolactonsäure 445, **583**.
— -glycerinaldehyd 562.
— -glycerinsäure 566.
— -glycidsäuren 567.
— -glycocoll 413.
— -glycocyamidin 483.
— -glycocyamin 482.
— -glyoxal **372**, 381, 656.
— -glyoxalidin 360.
— -glyoxalosazon 381.
— -glyoxalosotetrazon 381.
— -glyoxalosotriazon 381.
— glyoxalphenylhydrazoxim 381.
— -glyoxim 380.
— -gruppe 28.
— -guanidin 481, 483.
— -guanidinessigsre 482.
— -harnsäuren 599, **605**.
Methyl-harnstoff 466.
— -harnstoffchlorid **468**.
[— -heptanoltrion] 620.
— -heptenon **254**, 445.
— -heptylamin 191.
— -hexose 658.
— -hexylacetonitril 309.
— -hydantoïn **469**, 482.
— -hydrazin 195.
— -hydrouracil 470.
— -hydroxylamin 196.
— -hydroxylharnstoff 474.
— -hypochlorit 166.
— -imidothiobiazolin 480.
— -indol 693.
— -isoacetoximnatrium-jodid 251.
— -isobutylbutyrolacton 402.
— -isobutylenamin 234.
— -isobutylglyoxim 380.
— -isobutylvaleriansäure 448.
— -isocitronensäure 633.
— -isocyanat 488.
— -isocyanid 273.
— -isoharnstoff 472.
— -isopropyl-acetamid 306.
— — -amidocapronsäure 419.
— — -caprolactam 420.
— — -caprolacton 402.
— — -carbinol 143, **144**.
— — -ketoxim **250**, 370.
— -isoxazol 379.
— — -on 440.
— -isuretin 269.
— -itaconsre 546.
— -jodid 159, **161**.
— -ketol 366.
— -kohlensäure 451.
— -laevulinaldioxim 380.
— -laevulinsäure 446.
— -maleïnsäure 544.
— -malonsäure 516.
— -mannosid 654.
— -mercaptan 168.
— -methan s. Aethan.
— -methylen-amin 234.
— — -brenzweinsre 548.
— -nitramin 194.
Methyl-nitrat 162.
— -nitrit 163.
— -nitrodichlorpyrimidin 608.
— -nitroform 312.
— -nitrolsäure 179.
— -nitrourethan 462.
— -nonylglycolsre 392.
— -nonylketon 247, **288**.
Methylo-citronensre 633.
Methyl-oenanthon 247.
— -oxalessigester 581, **591**.
— -oxaminsre 509.
— -oximidoaethylketon 571.
— -oxy-buttersäure 397.
— — -capronsäure 402.
— — -glutarsäure 446. 584.
— — -purin 611.
— — -thiazol 494.
— — -valeriansre 397.
— -parabansäure 599.
— -paraconsre 320, 401, 582.
— -pentiophen 529.
— -phenylpyridazolon 447.
— -piperidon 420.
[— -propanal] 224.
[— -propandisäure] 516.
— -propantricarbonsre 615.
[— -propanolsre] 391.
[— -propansäure] 285.
— -propionylessigester 442.
— -propyl-acetaldehyd 224.
— — -aethylenmilchsäure 397.
— — -allylcarbinol 148.
— — -amin 191.
— — -carbinol 71, 143, **144**.
— — — -urethan 461.
— — -essigsäure **287**, 306.
— — -glyoxim 380.
— — -ketonphenylhydrazon 251.

Methyl-propyl-nitramin 194.
— — -oxybuttersre 397.
— -pseudoharnsren 601.
— -purin 606, 608.
— -pyrazol 381.
— -pyridazinon 447.
— -pyridazolon 447.
— -pyrrolidin 862, 420.
— -pyrrolidon 420.
— -quecksilbernitrat 211.
— -schwefelsäure 165.
— -succinimid 524.
— -sulfid 169.
— -sulfit 166.
— -sulfbromid 171.
— -sulfochlorid 172.
— -sulfon 171.
— -sulfosäure 172.
— -sulfoxyd 171.
— -tartronsäure 574.
— -tertiärbutylketon 247.
— -tetronsäure 443, 569, 620.
— -tetrose 620, 641, 671.
— -thialdin 232.
— -thiosemicarbazid 480.
— -triacetonamin 253.
— -tricarballylsäure 616.
— -tricarbimid 490.
— -trimethylenharnstoff 467.
— -uracil 440, 598, 608.
— -uramile 600.
— -valerolactam 420.
— -valerolacton 401.
— -vinylbernsteinsre 548.
— -xanthin 611, 612.
— -xylosid 640.
Micrococcus aceti 282.
Milchsäuren 39, 284, 341, 389.
Milchsäure-aethylidenester 394.
— -amid 405.
— -ester 392.
— -gährung 389, 654.
— -nitril 406.
Milchzucker 135, 136, 685.
Millon's Reagens 695, 702, 704.
Mittelständige C-Atome 32.
Mohnöl 330.
Molecül 23.
Molecular 23.
Molecular-Asymmetrie 36.
Molecular-formel atomistische 11.
— — -empirische 12.
— -gewicht 17, Bestimmung 12, 13, 16.
— -isomerie 55.
— -refraction 64.
— -volum 56, 57.
Molken 685.
— -Eiweiss 700.
Monacetin 558.
Monaethylin 560.
Monoaethylsulfoharnstoff 478.
Monobrom-aceton 248.
— -aethylaether 230.
— -bernsteinsre 447.
— -methylacetat 231.
— -methylaether 230.
Mono-chloracetylen 117.
— -chloraether 153.
— -chloraethylaether 230.
— -chloraethylen 117.
— -chloressigsre 315.
— -chlorhydrin 557.
— -chlormethan s. Methylchlorid.
— -chlormethylacetat 231.
— -chlormethyl-aether 230.
— -chlormethylsulfosre 460.
— -chlorpropan s. Propylchlorid-
— -formaldehyd 605.
— -formin 260, 558.
— -hydrazone 381.
— -jodmethylaether 230.
— -isobutyryloctylglycocol 219.
— -methylarsin 202.
— -methylarsinsre 202.
Monosen 649.
Monothio-aethylenglycol 350.
— -diaethylamin 188.
Moos, isländisches 536.
Moosstärke 688.
Moringa oleifera 289.
Morphin 190.
Morpholin 357.
Morphotropie 55.
Mucedin 697.
Mucine 699.
Mucinogene 699.
Muco-bromsre 330, 426, 543, 563.
— -chlorsäure 426.
— -ïde 699.
— -lactonsäure 586.
Muconsäure 550.
Mucooxy-bromsäure 570.
— -chlorsäure 570.
Murexan 600.
Murexid 603.
Muscarin 356.
Muskelsaft 482.
Muskulin 696.
Mycoderma aceti 282.
Mycose 686.
Mycosin 703.
Myosin 696.
Myricin 296.
Myricyl-alkohol 146, 288.
— -chlorid 160.
— -jodid 161.
Myristica moschata 288.
Myristin 288, 559.
— -aldehyd 224.
— -aldoxim 236.
— -amidoxim 312.
— -sre 247, 287, 288, 705.
— — -amid 306.
— -glycerinester 559.
Myriston 246.
Myronsäure 496.
Myrosin 496, 704.

N.

Naphta 94.
Naphtalin 78.
Naphtene 95.
Naringin 641.
Natrium-acetessigester 438, 442, 537.
— -aethylat 140, 438.
— -formamid 262.
— -formiat 132.
— -glycolat 340.

Natrium-malonsreester 516, 537.
— -presse 458.
Natrylhydroxyd 140.
Neftigil 96.
Neuridin 361.
Neurin 192, **356**.
Neutralisationsphaenomene 50.
Nitramid 462.
Nitramine 194.
Nitraminfettsäuren 420.
Nitrilbasen 182.
Nitrilcarbonsäuren 264.
Nitrile 236, 306.
Nitrilo-acetonitril 414.
— -bernsteinsäure 628.
— -malonsäure 515.
— -oxalsäure-ester 510.
— — -imidoaether 510.
— -tricarbonsäure 470.
Nitritmesityldioximperoxyd **254**.
Nitro-acetaldehydrazon 177.
— -aceton 369.
— — -anil 369.
— -acetonylharnstoff 469,
— -alkylisonitramine 180.
— -aethylalkohol 140, **354**.
— -aethylharnstoff 467.
— -amidoacetamid 468.
— -amine 194.
— -barbitursäure 600.
— -benzol 174, 184.
— -biuret **471**.
— -bromalkohole 366.
— -brommethan 366.
— -bromoform 178, **454**.
[— -brom-propandiol] 362.
— — -trimethylenglycol 562.
— -butan 178.
— -butylglycerin 619.
— -carbaminsäure 462.
— -cellulosen 558, **691**.
— -chloroform 178, **454**.
— -cyanacetamid 275.
— -dimethylacrylsre 423.
— -erythrit 619.
Nitro-essigsäure 407.
— -fettsäuren 407.
— -form 106, 181, 258, **271**, 454.
— -glycerin 558.
— -gruppe 30.
— -guanidin 484.
— -harnstoff 467.
— -hydantoïn 468.
— -hydrazone 177.
— -hydroxylaminsre 311.
— -isobuttersäure 407.
— -isobutylglycol 561.
— -isopropylalkohol 354.
— -isovaleriansäure 407.
— -kohlenstoff **181**, 450.
Nitrol-amine 370.
— -säuren 177, **179**, 257, 311.
Nitro-malonsäure 574.
— — -aldehyd 563.
— -malonylharnstoff 600
— -mannit 646.
— -meter 8.
— -methan **177**, 454, 555.
— -methandisulfosre 271.
— -methylisoxazolon 569.
— -milchsäure 394.
— -nitrosobutan 180.
— -nitrosopropan 180.
— -octan **178**.
— -olefine 174.
— -paraffine **174**, 183, 196.
— -phtalsre 144.
— -propanol 354.
— -propionsäure 407.
— -propylalkohol 354.
— -propylen 178.
— -prussidnatrium 267.
Nitrosate 102, **370**.
Nitrosite 102, **370**.
Nitroso-aethylhydroxylamin 197.
— -amine 194.
— -carbaminsreester 462.
— -chloride 370.
— -diaethylamin 188.
— -diaethylin 194.
— -dimethylanilin 190.
— -dimethylin 194.
— -fettsäuren 407.
Nitroso-gruppe 30.
— -guanidin 484.
— -harnstoffe 467.
— -isobuttersre 407.
— -isopropylaceton 254.
— -ketone 370.
— -methylurethan 236, **462**.
— -paraldimin 235.
— -urethan 462.
Nitro-succinaldehyd 372.
— -tertiärbutylglycerin 555, **619**.
— -trijodaethylen 178.
— -uracil 608.
— -uracilsäure 608.
— -urethan **462**.
— -verbindgen **233**.
— -weinsäure **573**, **627**.
Nobel's Sprengöl 558.
Nomenclatur 51, 52.
Nonadecan 93.
Nonan **93**.
Nonandicarbonsre 533.
[Nonandisäure] 533.
Nonnaphten 95.
Nonosen 648, 660.
Nonylensre 220, **320**, **328**.
Nonylsäure 287, **288**, 330.
Norisozuckersäure 680.
Normalbutylalkohol 141
Normale Structur **33**, 121.
Nucleïn 699.
— -säure 598, **699**.
Nucleo albumin 699.
— -sin 699.
Nussöl 330.

O.

Obstessig 282.
Octadecan 93.
[Octadiën] 109.
Octan 93.
[Octandial] 372.
[Octandion] 377.
[Octandisäure] 533.
Octanolactam 420.
Octantesserakaidekacarbonsäureester 681.
Octo-bromacetylaceton 376.
— -chloracetylaceton 376.

Octo-decylsre 289.
— -lactone 402.
— -naphten 95.
Octosen 648, 660.
Octyl-alkohole **146**, 330.
— -halogenide 159.
— -anhydrid 301.
— -säure 287, **288**.
Oel, der holländischen Chemiker 348.
Oelbildendes Gas 98.
Oele, fette 291, 329, 555.
nicht trocknende, trocknende 330.
Oelsäuren 42, 318, **329**.
Oelstiss s. Glycerin.
Oenanthaldehyd 224.
Oenanthol 145, **224**, 320, 330.
— -hydrocyanid 406.
Oenanthon 246.
Oenanthsreanhydrid 301.
Oenanthyliden 107.
Oenanthylsre 287, **288**, 306.
Olefinacetylene 110.
Olefin-aldehyde 237.
— -alkohole 146.
— -carbonsren 318, 406, **534**, 617, 636, 644.
Olefine 96, 100.
Olefinglycole 342.
— -haloïde 347.
— -ketone 251.
Oleïn 291, 559.
— -säure **329**.
Olivenöl 288, 291, 329, 330.
Optische Eigenschaften 63.
Optisches Drehungsvermögen 67.
Orcin 449.
— -tricarbonsäure 594.
Organometalle 208.
Ornithin 568, 693.
Ornithursäure 568.
Orsellinsäureerythritester 618.
Ortho-acetonaethylaether 248.
— -acetonmethylaether 248.
Ortho-ameisenester 258, **269**, 586.
— -ameisensäure **258**.
— -essigsre-derivate **295**, 375, 436.
— — -tripiperid 312.
— — -triaethyl-aether312.
— — -chlorid 312.
— -glyoxaldiaethylenaether 372.
— -kieselsäureester **166**.
— -kohlensäureester 449, **452**.
— -oxalsäure 506.
— -säuren 258.
— -thioameisenester 233, **269**.
Ortsisomerie 31, 34.
Osamine 638.
Osazone **881**, 652.
Osazonacetylglyoxylsre 571.
Oscillation 51.
Osmotischer Druck 16.
Osone 652.
Oso-tetrazone 381.
— -triazone 381.
Ovalbumin 699.
Ovomucoïd 699.
Oxaethyl-acetessigester 401.
— -aethylsulfid 351.
— -amin 140, **355**, 414.
— -carbaminsreanhydrid 462.
— -dimethylamin 355.
— -malonsäure 575.
— -aethyl-sulfid 351.
— -sulfonmethylensulfinsäure 352.
— -sulfosäure 352.
— -trimethylammoniumhydroxyd 356.
Oxalaldehyd 371.
Oxalamidin 512.
Oxalan 599.
— -tin 603.
Oxalate 261, **507**.
Oxal-bernsteinsäure 634.
— -buttersäure 591.
— -citronensäure 617, **680**.
Oxal-crotonsre 595.
— -diamidoxim 512.
— -diessigsäure 630.
— -dihydroxamsre 512.
— -diimidodihydrazid512.
— -dimethylacetessigsre 630.
— -essigsäure 507, 580, **590**, 630, 680.
— -esterphenylhydrazidchloride 513.
— -hydrazid 510.
— -imid 509.
Oxaline 371.
Oxalisobuttersäure 591.
Oxalkylbasen 355.
Oxal-laevulinsäureester 630.
— -propionsäure 591.
— -säure 139, 300, 315, 340, **425**, 432, 470, **505**, 678.
— — -ester 131, 187, **507**. 572.
— — -nitrile 510, 511.
Oxaluramid 599.
Oxalursäure 599.
Oxalyl-chlorid 508.
— -diaceton 620.
— -diglycocoll 509.
— -harnstoff 598.
— -guanidin 599.
Oxamaethan 508.
Oxamid 509.
Oxamid-diessigsäure 509.
Oxamidine 311.
Oxamidoessigsäure 509.
Oxaminchloridsäureester 509.
Oxaminorthosretrimethylaether 509.
Oxaminsäure 25, **508**.
Oxanilid 509.
Oxaniliddioxim 275.
Oxanilsäure 509.
Oxazolonhydroxamsäure 589.
Oxazomalonsäure 590.
Oxetone 248, **563**.
Oxime 29, 184, 235, **250**, 257, 370, 378, 429 u. a. m.

Oximidchloridsäureester 509.
Oximido-acetondicarbonsäure 594.
— -acetonitrilacetat 429.
— -aether 512.
— -bernsteinsäuren 589, **591**.
— -buttersäure **434**, 440.
— -dibrombrenztraubensäure 434.
— -essigsäure 429.
— -glutarsäure 593.
— -ketobutyrolacton 569.
— -malonylharnstoff 608.
— -mesoxalsäure 589.
— -mesoxalylharnstoff 596, **602**.
— -methylisoxazolon 571.
— -propionsre **429**, 434, 580, **592**.
— -tetronsre 569.
Oxo-bernsteinsäure 590.
— -glutarsäure **593**, 594.
— -malonsäureester 588.
Oxonsäure 597, 607.
Oxo pentamethylen 531.
Oxo-piperidin 420.
— -propan 241.
— -stearinsäure 448.
— -valeriansäure 445.
Oxy-aceton 366.
— -acrylsäure 422.
— -aethylenbernsteinsäure 575.
— -aldehyde 363, 563, 619, 638, 647.
— -aldehydketone 563.
Oxy-aldehydocarbonsren 677.
— -amidoglutaminsäureester 594.
— -brenztraubensre 569.
— -brenztraubensäurealdehyd 563.
— -buttersren 324, 326, **391**, **396**.
— -butyraldehyd 219, **364**.
— -carbonsäuren: Monoxy- 382, 573, 632. Dioxy- 565, 620. Trioxy- 620, 642. Tetraoxy- 641. Pentaoxy- 672. Polyoxy- 677, 680.
— -caprolacton **567**.
— -capronsäure 392, **397**.
— -caprylsäure **392**, **406**.
— — -amid **405**.
— -cellulose 690.
— -chlorbuttersre 566.
— -citraconsäure 628.
— -citronensäure 643.
— -crotonsäurederivate 423.
— -cumarincarbonsäure- 591.
— -dialkylessigsren 392.
— -dichlorpurin 609.
— -dimethyl-acetessigsre 444.
— — -aminoessigsre 426.
— — -glutolactonsre **583**, 594.
— — -nicotinsre 587.
— -essigsre 371, 382, **388**.
— -formaldehyd 259.
— -furazan-carbonsäure **590**, 592.
— — -essigsäure 592.
— -glutarsre 326, **583**, **584**.
— -gluconsäure 677.
— -haemoglobine 700.
— -isobernsteinsren 432, **574**.
— -isobuttersrn 326, **391**, 397, 406, 469.
— -isobutyr-aldehyd 364.
— — -imidohydrin 405.
— -isocaprolacton 567.
— -isocapronsre 392, 397.
— -isocrotonsäure 422.
— -isoctolacton 567.
— -isoctylsäure 397.
— -iso-heptolacton 567.
— — -heptylsäure 397.
— -isovaleriansäure 327, **392**, 397, 406.
— -isoxazoldicarbonsäureester 594.
— -ketone 366, 562, 563, 619, 649.
— -ketoncarbonsren 569, 620, 628, 677, 680.
Oxy-lactone 567.
— -maleïnsre 590.
— -malonsre 573.
— -methandisulfosre 271.
— -methyladipinsre 584.
— -methylbrenzschleimsäure 675.
— -methylen-acetessigester 570.
— — -aceton **369**, 379. 422.
— — -acetylaceton 563.
— — -bernsteinsreester **585**, 593.
— — -diaethylketon 369.
— — -disulfosäure 233.
— — -essigsre **422**, 426.
— — -glutaconsre 586.
— — -malonsäureester 584.
— — -propionsäure 422.
— -methylerythrose 641.
— -methylfurfurol 659.
— -methylisopropylessigsäure 392.
— -methylsulfosre 233.
— -myristinsre 392.
— -neurin **357**, 414.
— -nicotinsäure 586, 587.
— -oenanthylsre 402.
— -palmitinsäure 392.
— -paraconsäure 628.
— -pentensre 422.
— -pentinsäure 443.
— -pflanzenschleim 690.
— -phenylamidopropionsäure 693.
— -phenylpropionsre 693.
— -pivalinsre 397.
— -propionacetal 364.
— -propionsäure 389.
— -propylmalonsre 401.
— -protsulfonsäure 692.
— -purin 610, **611**.
— -pyroweinsäure 580.
— -säuren 382, **388**.
— -säurenitrile 245, **406**.
— -stearinsäure 392.
— -sulfosäuren 233.
— -tertiärbutylessigsäure 392.
— -tetraldin **288**, 365.

Oxime-tetramethylglutarsäure 584.
— -tetrinsäure 443, **544**.
— -tricarballylsäure 632.
— -trimesinsäure 594.
— -trimethylbernsteinsäure 581.
— -trimethylglutolactonsäure 584.
— -toluylsäure 571.
— -undecylsre 402.
— -uracil 608.
— -urethan 474.
— -uvitinsre 270, 440, 570.
— -valeriansäuren **392**, **397**.
— -valerolacton 567.
— — -carbonsre 621.
Ozokerit 96.

. P.

Palmfett 291.
Palmitin 291.
Palmiton 246.
Palmitin-aldehyd 224.
— -amidoxim 312.
— -säure 146, 247, 287, **288**, 329.
— — -anhydrid 301.
— — -cetylester 296.
— — -myricylester 296.
Palmitonitril 309.
Palmitonoxim 250.
Palmöl 288.
Pangium edule Reinw. 262.
Pankreas 611, 640, 686.
— -diastase 683.
Papagotin 704.
Papier 691.
Parabansäure 598.
Parabromacetaldehyd 223.
Parachloralose 657.
Paraconsäure 220, **582**, 585.
Paracyan 512.
Paraffin 96.
Paraffine **84**, 101, 156.
Paraffin-aldehyde 214.
Paraffin-alkohole 130.
— -carbonsren 258, 500, 614, 634, 644, 681.
Paraffinketone 239.
*Para*form 520.
Paraformaldehyd 221.
Paraldehyd **222**, 324, 562.
Paraldimin 235.
Paraldol 365.
Param 484.
Paramilchsäure 391.
Paramylon 688.
Paranthracen 79.
Para-propylaldehyd 224.
— -schleimsäure 679.
— -sorbinsäure 333, **428**.
— -weinsäure 623.
— -xanthin 612.
Pastinaca sativa 146, 285, 286.
Paullinia sorbilis 613.
Pectinose 640.
Pectinstoffe 690.
Pelargonium roseum 288.
Pelargonsäure 287, **288**, 328.
— -anhydrid 301.
Penicillium glaucum 71, 391, 416, 565, 583, 624.
Penta-acetylgluconsrenitril 639, 657, **674**.
— -aethylphloroglucin 246.
— -bromaceton 248.
— -chloraceton 248.
— -chloraethan 114.
— -chlorglutarsäure 529.
— -chlorpyridin 549.
— -chlorpyrrol 524, **542**.
— -decan 93.
— -decansäure 287.
— -decylamin 190.
— -erythrit 221, **619**.
— -glycerin 556.
— — -aldehyd **562**.
— -glycol 341.
Pental 103.
Pentallyldimethylamin 192
Penta-methylen 97.
— — -bromid **349**, 533.
— — -carbonsren 534.
— — -derivate 83.
— — -diamin 338, 341, **361**, 419, 529 568.
— — -glycol **341**, **419**.
Penta-methylenimid **362**, 419, 529.
— -methylenoxyd **345**, 419.
— -methylentetramin 234.
— -methylphloroglucin 246.
Pentan 33.
[Pentan-al] 224.
Pentachlor-glutarsre 529.
— -pyridin. 549.
— -pyrrol 524, 542.
[Pentan-dion] 374.
[— -disäure] 528.
[— -hexacarbonsre] 681.
[— -olid] 401.
[— -on] 246.
[— -onsäure] 445.
— -tetracarbonsreester 635.
— -tricarbonsre 616.
— -triol 556.
— -trion 564.
Penta-oxycapronsäuren 673.
— -oxypimelinsäure 680.
— -triacontan 93.
Pentenol 148.
Pentensäuren 326, 327.
[Pentin] 108.
[— -säure] 443, **569**.
Pentite 637, Raumisomerie 663.
Pentosane 687.
Pentosen **637**, 663, **699**.
Pentosurie 640.
Pentylaethylen 102.
Pentylen-glycol 341.
— -oxyd 341, **345**.
Pepsin 693, **698**, **704**.
Peptone 698.
Perbrom-aceton 248.
— -aethan 115.
— -aethylen 115.
Perchlor-acetaldehyd 316.
— -acetylacrylsäure **449**, 542.
— -aethan 111, **115**.
— -aether 153.
— -aethylen 115, **117**, 316.
— -benzol 111, 115.
— -butdiencarbonsäure 332.

Perchlor-butincarbonsre 333.
— -essigsremethylester 816, 455.
— -kohlensäureaethylester 455.
— -mesol 118.
— -methan 111, 458.
— -methylaether 151.
— -methylmercaptan 457, 459, 460.
— -sulfthiokohlensäuremethylester 459, 460.
— -vinylaether 153.
Pergament, vegetabilisches 691.
Perkin'sche Reaction 220.
Peroxyprotsäure 692.
Peroxydiisonitrosobuttersäure 571.
Perseït 647.
Persulfocyansäure 493.
Petroleum s. Erdöl.
— -aether 95.
Petroleumbenzin 95.
Petrolsäuren 95.
Pflanzen-albumin 696.
— -säfte, zuckerh. 137.
— -schleim 689.
Pflaster 291.
Phasenregel 70.
Phasotropie 47, 51.
Phenanthren 78.
— -chinon 79.
Phenol 577, 677, 693.
— -carbonsäuren 453.
Phenyl-acetol 366.
— -alanin 693.
— -amidodimethylpyrrol 381.
— -amidopropionsre 693.
— -asparaginanil 538, 579.
— -asparaginsäure 579.
— -azoimid 537.
— -butyrolactam 420.
— -carbylamin 47.
— -cyanat 590.
— -dibrompyridazon 426.
Phenylendiamine 373.
Phenyl-essigsäure 693.
— -glycolacetal 364.
Phenyl-harnsre 606.
— -hydrazin 195.
— — -glyoxylsreester 643.
— — -laevulinsäure 418.
— -hydrazinoessigsäure 421.
— -hydrazone 184.
— -hydrazon-brenztraubensäure 434.
— — -dimethyllaevulinsre 447.
— — -glyoxylsäure 429.
— — -mesoxalsäure 589.
— — — -nitril 590.
— — -mesitonsäure 447.
— -hydroxylamin 47.
— -methylpyridazoncarbonsre 629.
— -orthopiperazon 525.
— -pseudoharnsre 601.
— -pyrazolin 238.
— -succinimid 524.
— -triazoldicarbonsäure 550.
Phloroglucin 248, 639.
Phoron 244, 248, 251, 252, 595.
— -disulfon 252.
— -mercaptol 252.
— -säure 595.
Phosgen 281, 441, 452, 455.
Phosphine 198.
Phosphinsäuren 200.
Phosphorproteïde 699.
Phosphor-alkylverbindungen 198.
— -bestimmung 9.
Phosphorigsreester 166.
Phosphosäuren 200.
Phosphorsäureester 166.
Phtalimidkalium 184.
Phtalyl-amidobuttersrenitril 418.
— -glycocollaether 411.
Phycit 618.
Phyllo-cyanin 701.
— -porphyrin 701.
Physikalische Eigensch. d. Kohlenstoffverbindungen 53.
— -Isomerie 35.
Phytosterin 705.
Picolin 238, 556.
— -dicarbonsäure 433.
Pikrinsäure 454.
Pikrylchlorid 188.
Pilzcellulose 657.
Pimelinsäure 519, 532, 633.
— -imid 525.
Pinakolin 239, 242, 247, 342, 432.
Pinakolyl-alkohol 145.
— -sulfoharnstoff 478.
Pinakon 239, 243, 342.
Pinus larix 687.
— -sabiniana 93.
— -jeffreyi 93.
Piperazin 363, 416.
— -salz der Harnsäure 605.
Piperidin 109, 362, 418, 529.
— -oxyd 366.
— -säure 418.
Piperidon 420.
Piperidylurethan 418.
Piperinsäure 623.
Piperylen 109.
Pivalinsre s. Trimethylessigsäure.
Plansymmetrische Configuration 41.
Plasmolytische Methode 17.
Pluszucker 687.
Plumbaethyl 212.
Polarisationsebene, Ablenkung der 67.
Poly-aethylenglycole 340.
— -glycolid 315, 394, 573.
— -halogenparaffine 113.
Polymerie 31.
Polymerisation 102, 221, 331, 487.
Polymethylenbromide 349.
Polymorphie 54.
Polynitroparaffine 181.
Polysaccharide 135, 687.
[Propadïen] 109.
Propan 30, 90, 92.
Propanaldisulfosre 373.

[Propanalon] 372.
[Propandiol] 341.
[Propandiolal] 561.
[Propandioldisäure] 587.
[Propandiolon] 562.
[Propandiolsäure] 565.
[Propandisäure] 513.
[Propandisulfosre] 354.
[Propannitril] 309.
[Propanol] 140.
[Propanoldisäure] 573.
[Propanolon] 366.
[Propanolonsäure] 569.
[Propanolsren] 389, 396.
[Propanon] 245.
[Propanon]-di- und tri-phenylhydrazon 564.
[Propanonsäure] 431.
Propan-pentacarbonsre 644.
— -säure 284.
— -tetracarbonsäure 635, 636.
— -tricarbonsäure 615.
[Propantriol] 554.
Propantrisulfosre 563.
Propargyl-aethylaether 153.
— -aldehyd 238.
— -alkohol 148.
— -amin 192.
— -halogenide 162.
— -säure 331, 550.
[Propen-ol] 147.
[— -säure] 322.
Propenylglycolsre 422, 445.
Propenyltrichlorid 555.
Propeptone 697.
[Propin] 108.
[— -säure] 331.
Propiolsre 153, 323, 331.
Propion 246.
— -aldol 365.
— .aldoxim 236.
— -amid 306.
Propiondialkylsulfone 249.
[Propinol] 148.
Propionondicarbonsäure 595.
Propionsäure 31, 79, 284, 322, 331, 518, 556.
— -anhydrid 301.
Propionyl-acetonitril 443.
— -ameisensäure 432.
— -azid 306.
— -carbinol 367.
— -chlorid 299.
— -cyanessigester 590.
— -cyanid 433.
— -essigester 442.
— -fluorid 298.
— -formamid 432.
— -propionaldioxim 380.
— -propionsreester 442.
Propyl-acetylen 107, 108.
— -acetylencarbonsäure 332.
— -aether 153.
— -aethylen 103.
— -aldehyd 31, 34, 105, 141, 224, 241.
— — -phenylhydrazon 237.
— -alkohol 31, 32, 136, 140
— -amidovaleriansre 418.
— -amin 32.
— -bromid 159, 160.
— -butyrolacton 402.
— -chloramin 193.
— -chloramylamin 358.
— -chlorid 34, 159.
— -dichloramin 193.
Propylen 100, 108, 141, 555.
— -bromid 349, 519.
— -chlorid 349, 555.
— -chlorhydrin 397.
— -diamin 360.
— -glycol 71, 340, 341.
— — -chlorhydrin 346.
— — -diacetat 350.
— -haloïde 349.
— -jodid 349.
— -oxyd 141, 245, 345.
— -pseudo-harnstoff 466, 472, 478.
— — -thioharnstoff 478, 479.
— -tetracarbonsäure 635, 636.
Propyglycerinsäure 566.
Propylhalogenide 159, 160, 161.
Propyliden-chlorid 280, 316.
— -diessigsäure 529.
— -essigsäure 827.
— -mercaptal 233.
— -jodid 161.
— -propionsre 327.
Propyl-isocyanid 273.
— -mercaptan 168.
— -methylaether 153.
— -methylenamin 234.
— -nitramin 194.
Propyl-nitrolsäure 179.
— -oxalsäure 507.
— -paraconsre 402, 582.
— -piperidon 420.
— -pseudonitrol 180.
— -sulfid 169.
— -tetronsre 569.
— -thioharnstoff 478.
— -tricarballylsäure 616.
— -valerolactam 420.
— -valerolacton 402.
Protagon 560.
Protalbinsre 696.
Protamine 704.
Proteïnstoffe 692.
Protocatechusäure 629.
Protococcus vulgaris 618.
Pseudo-butylen 98.
— -formen 47, 48,
— -fructose 656.
Pseudo-harnstoff 472.
— -harnsre 601, 604, 608
Pseudoionon 255.
Pseudo-itaconanilsre 582.
— -lutidostyril 423, 424.
— — -carbonsäure 424.
Pseudo-merie 47, 48.
— -mucin 699.
Pseudo-nitrole 177, 179.
— -nucleïne 699.
— -pentane 33.
— -phenylessigsreester 428.
— -säure 50.
— -schwefelcyan 493.
— -sulfhydantoïn 479.
— -sulfoharnstoff 478.
— -tagatose 658, 660.
— -thiohydantoïn 479.
Ptomaïne 356, 359, 693.

Ptyalin 683.
Purine 605, **606**.
Puron 605.
Purpursäure **603**.
Putrescin **360**, 568.
Pulver, rauchloses 558, 691.
Pyknometer **57**.
Pyrazin 363, 365, **369**.
Pyrazolderiv. 371, 620.
Pyrazole 371.
Pyrazolin 238.
— -carbonsäureester 236, 321, 429.
Pyrazolinderivate 536.
Pyrazolon 429.
— -derivate 424, **550**, 592, 594, 630, 634.
Pyrazolonopyrazolon 630.
Pyridazone 426.
Pyridin 78, 83, 299, **362**, 529, 550, 620, 642, 672.
— -derivate 368, 633, 703.
— -ring 26.
Pyridon 424.
Pyrimidinderivate 309, 311, 440.
Pyro = Brenz.
— -condensationen 78.
— -cinchonsreanhydrid 534, **547**, 633.
— -glutaminsäure 583.
Pyron 563, 643.
— -carbonsre **586**, 595.
— -derivate 643.
Pyro-sulfurylchlorid 455.
— -tritarsre 376, 432, 572.
Pyroxylin 691.
Pyrrol 345, 362, 377, 524, 583.
— -deriv. 368, **376**, 631.
Pyrrolidin 109, **362**.
— -carbonsre 568.
Pyrrolidon 419.
Pyrrolin 362.
Pyrrolylen 109.
Pyrromonazole 371.
Pyruvil 597.
— -pyruvinsre 621.
Pyruvinsäure 431.

Q.

Quartenylsäure 325.
Quecksilber-acetamid 304.
— -aethanoljodid 347.
— -aetherjodid 347.
— -aethyl 88, **211**.
— -alkylverbdgn. 211.
— -allylalkoholjodid 561.
— -allyljodid 211.
— -cyanid **266**, 491.
— -formamid 262.
— -propylenglycoljodid 561.
Quercit 513.
Quercitrin 641.

R.

Racemate 624.
Racemkörper 69.
Radicale 1, 22, **29**, 256.
Radicaltheorie 22.
Raffinose 687.
Raoult's Gesetz d. Gefrierpunktserniedrigung 20.
Rapinsäure 330.
Rapsöl 330.
Rationelle Formeln 26.
Raum-chemie 36.
— -isomerie 41.
Rechts-äpfelsäure 576.
— -amylalkohol 71, **144**.
— -asparagin 579.
Rechts-glycerinsre 565.
— -mandelsre 72.
— -milchsre 39, **391**.
— -weinsre 35, 40, 71, **625**.
Refractometer 66.
Reihen, homologe, isologe 30.
Reste 29.
Resorcin 449.
Reversion 683.
Rhabarber 575.
Rhamninose 641.
Rhamnit 638.
Rhamno-hexit 647.
— -hexonsäure 671.
— -hexose 658.
Rhamnonsre 642.
Rhamnose 641.
— -carbonsre 671, 675.
Rhodan-aceton 494.
— -ammonium 493.
— -essigsäure 494.
— -Gruppe 492.
— -kalium 304, **493**.
— -quecksilber 493.
Rhodanwasserstoffsre 48, **492**.
Rhodeose 641.
Rhodinol 149.
Ribonsre 642.
Ribose 641.
Ribotrioxyglutarsre 642.
Ricinelaïdinsre 330.
Ricinolsre 330.
Ricinstearolsäure 330.
Ricinusöl 330, 533.
— -säure 328, **330**, 423, 533.
Ringförmige Verbindungen 83, 309, 311, 343, 357, 361, 376, 379, 381, 387, 393, 411, 416, 419, 424, 429, 466, 482, 489, 522, 524, 531, 533, **569**, 586, 591, 635, 643.
Roccella montagnëi **618**.
— *tinctoria* 533.
Roccellsre 533.
Römisches Camillenöl 326.
Rohrzucker 135, 136, 285, 389, 505, 678, **683**.
Rubeanwasserstoff 512.
Rüböl 330.
Rückwärtssubstitutionen 112, 314, 348.
Rum 137, künstlicher 262, 295.
Runkel-rübe 357, 579, 616, 632, 683.
— -rübenmelasse 684.
Ruta graveolens 247.

S.

s. = symmetrisch.
Saccharate 656, 684, 685.
Saccharum officinarum 683.
Saccharimeter 684.
Saccharin 642.
— -säure 642.

Saccharobiosen 135, 136, **682**.
Saccharomyces cerevisiae seu vini 134.
Saccharon 643.
— -säure 643.
Saccharotriosen 687.
Säure-amide 256, **302**.
— —, cyclische 44, 419.
— -anhydride 23, 256, **299**.
— -azide 306.
— -chloride 256, **297**.
— -ester 155, 256, **292**.
— -haloïde 297.
— -hydrazide 257, **306**.
— -hyperoxyde 256, **301**.
— -nitrile 29, 256, **306**, 309.
— -spaltung d. Acetessigesters 439; des Oxalessigesters 591.
Salicin 649.
Salicylid-Chloroform 269.
Salicylsäure 451.
Salpeter-milchsäure 394.
— -säureester **162**.
Salpetrigsäureester **163**.
Sarkosin **418**, 482.
— -anhydrid **417**.
Schiessbaumwolle 691.
Schiff'sche Basen 409.
Schizomycetes 137, 556, 653.
Schleimsre 658, 671, **679**.
Schlempe 137.
Schmelzpunkt-Bestimmung 3, **58**.
— -Regelmässigkeit 59.
Schmier-öl 95.
— -seifen 291.
Schnellessigfabrikation 282.
Schwefel-aether 151.
— -bestimmung 9.
— -cyan-wasserstoff 492.
— — -kalium 266, **493**.
— -harnstoff 476.
— -kohlenstoff 87, **457**.
— -säureester 163.
— -wasserstoffrest 30.
Schwefligsäureester 165.
Schweinfurter Grün 284.
Sebacinsre 330, **588**.
Secalose 659.
Seetang 641.
Seidenleim 567, 704.
Seifen 156, 276, 291, 555.
Seignette'salz 626.
Selenalkylverbdgn. 174.
Selencyankalium 493.
Selenetine 404.
Semicarbazid 467, **472**.
Seminose 654.
Semioxamazid 510.
Senegalgummi 689.
Senföle 147, 184, 189, 192, 486, **495**, 496.
Senföl-essigsre 479, 494,
— -probe 495.
Senfsamen 320, 496.
Serin 567, 704.
Serum-albumin 697.
— -globulin 697.
Siedepunkt, Bezieh. zw. — u. Constitution 62.
— -Bestimmung 60.
— -Erhöhung 17.
Silbercyanid 266.
Siliciumalkylverbdgn. 205.
Silico-nonan 205.
— -nonylalkohol 205.
— -propionsre 206.
Sinamin 478, **498**.
Sinapin 356.
Sinapolin 466.
Sinkalin 356.
Skatol 693.
— -carbonsre 693.
— -essigsre 693.
Slivowitz 137.
Sonnenlicht, Wirkung 79, 324, 519.
Sorbinöl 333, 423.
Sorbinose 660.
Sorbinsre 333.
— -aethylketon 255.
Sorbit 134, 646.
Sorbose 660.
— -Bacterium 366.
Sorbus aucuparia 333, 423, 575, 646.
Sorghum saccharatum 683.
Spaltpilze 71, 137, 285, 654.
Spaltung optisch inactiver Körper 70.
Specifisches Drehungsvermögen 67.
— Gewicht 3, **55**.
Speichel 686.
Sperma Ceti 296.
Sprenggelatine 691.
Sprit 138.
Sprosspilze 71, 134, 137.
Stachyose 687.
Stärke 135, 136, 285, 655, **687**.
— -arten 687.
— -gummi 689.
— -zucker 655.
Stearin 291, **559**.
— -aldehyd 224.
— -amidoxim 312.
— -kerzen 291.
— -säure 90, 247, 287, **289**, 533.
— — -amid 306.
— — -anhydrid 301.
Stearolsäure 332.
Stearon 246.
Stearonitril 309.
Stearonoxim 250.
Stearoxylsäure **332**, 571.
Steinöl s Erdöl.
Steinpilz 686.
Stellungsisomerie 31, 34.
Stereochemie des Kohlenstoffs 36, 41, d. Schwefels 44, d. Stickstoffs 44, d. Zinns 44.
Stibine 204.
Stickstoff-bestimmung 7.
— -kohlenoxyd 455.
— -kohlensäuremethylester 455.
— -nachweis 7.
— -wasserstoffsäure 429, 485.
Strophantus-Arten 356.
Structur 26.
— -formeln 28.
— -theorie 26, **34**.
Stuffer'sche Regel 351.
Suberan 97.
Suberinsäure 533.
Suberon 532, 533.

Substitution **28**.
Succin-aethylaminsre 523.
— -aldehyddioxim 380.
— -amid 523, **525**.
— -aminsre 523.
— -anil 524.
— -anilsre 523.
Succinate 518.
Succin-bromimid 417, **524**.
— -dialdehyd 341, **372**.
— -diamid 470.
— -halogenimide 524.
— -hydrazid 525.
— -imid 362, 417, **524**.
— -imidoxim 526.
— -methylimid 447.
— -phenylhydrazid 525.
Succinyl-aethylendiamid 525.
— -bernsteinsreester 519.
— -chlorid 401, **522**.
— -hydroxamsre 526.
— -peroxyd 523.
Sulf-amide 193.
— -amidobarbitursre 602.
— -aminsäuren 193.
— -carbaminsre 475.
— -carbimid 492.
— -carboxaethyldisulfid 459.
— -hydrate 167.
— -hydrylgruppe 30.
Sulfinsalze, cyclische 403.
Sulfin-säuren 173.
— -verbindgn. 170, 351.
Sulf-kohlensre 456, **458**.
— -amidovaleriansre 418.
Sulfo-bernsteinsre 578.
— -carbamid 476.
— -cyanessigsre 494.
— -cyansreester 494.
— -cyanursre 497.
— -diaethylamin 188.
— -essigsre 352, **404**, 563.
— -harnstoff 476.
Sulfonal 246, **249**.
Sulfon diessigsre 404.
— -dipropionsäure 404.
Sulfone 171, 231, **249**, 351.
Sulfoniumverbdgn. 170.
Sulfonsren. 171.
Sulf-oxyde 171.
— -thiokohlensre 456, **458**.
Sulfurane 351.
Sulfuryldiaethylamin 188.
Sumpfgas 86.
Synthese s. Aufbau 87.
Synthetische Methoden 91.
Synaptase 683, **704**.
Syntonine **697**, 698.

T.

Tabak 93, 575.
Tagatose 658, **660**.
Talgarten 289, 559.
Talit 647.
Talonsre 675.
Taloschleimsre 671, **680**.
Talose 658.
Tanacetogendicarbonsre 519.
Tartarus emeticus od. *stibiatus* 626.
Tartrate 625.
Tartrazin 630.
Tartronsre 556, **578**, 625.
Tartronylharnstoff 600.
Taurin **352**, 358, 362.
Tauro-betaïn 354.
— -carbaminsre **354**, 469.
— -cholsäure 352, **705**.
Tautomerie 47, 49.
— virtuelle 51.
Telluralkyle 174.
Teraconsäure 402, **546**.
Teracrylsäure 327.
Terebinsäure 327, 401, 530, 545, 546, **582**, 633.
Terpentinöl 67, **582**.
Terpenylsäure 327, 530, **582**.
Tertiär-butyl-alkohol 142.
— — -carbinol 144.
— — -methylketon 145, 239, **247**.
Tesla-Ströme 67.
Tetra-acetylaethan 620.
— -acetylendicarbonsre 550.
— -aethenylhexasulfid 302.
Tetraaethyl-aceton **246**.
— -ammoniumvbdgn. **191**.
— -arsoniumvbdgn. **203**.
— -harnstoff 466.
Tetra-aethyliumvbdgn. 191, 192.
— -aethyloxalester 508.
— -aethyl-phosphoniumverbindungen 199,
— — -stiboniumverbindungen 204.
— —-tetrazon 196.
— -alkylammoniumbasen 191.
Tetra-brom-diacetyl 374.
— — -methan 114, **450**, **453**.
— — -formalazin 485.
— -carbonimid 607.
— -chlor-aceton 141, **248**.
— — -aethan 114.
— — -aethylen 117.
— — -diacetyl 374.
— — -diketoadipinsreester 630.
— — -glutaconsäure **549**.
— — -kohlenstoff 26, 88, 114, 316, 450, **453**.
— — -methan s. Tetrachlorkohlenstoff.
— — -phenylpyrrol 524, 542.
— — -succinanil 528.
Tetra-cosan 90, **93**.
— -decylpropiolsre 332.
— -decylsre 288.
— -dekan 93.
— -fluor-kohlenstoff 26, 114, 450, **453**.
— — -methan s. Tetrafluorkohlenstoff.
— -hydrocarvon 402, 448.
— — -isoxim 420.
— -hydro-furfuran **345**, 419.
— — -harnsre 605.
— — -naphtalintetracarbonsäureester 634.
— — -picolin 368.
— — -pyrrol 109, **362**, 419.
— -jodaethylen 117.

Tetra-jodmethan 114, 450, **453**.
Tetraldan 365.
Tetra-methyl-aceton **246**.
— — -aethylen 101, **108**.
— — — -chlorid 349.
— — — -glycol 342.
— — — -milchsäure 397.
— — — -nitrosylchlorid 354.
— — — -oxyd 239, 342, **345**.
— — — -sulfoharnstoff 478.
— — -alloxantin 603.
— — -ammoniumverbindungen 191.
— — -arsoniumverb. 203.
— — -bernsteinsre 521.
— — -diamidobenzophenon 455.
— — -diaminoessigsre 426.
— — -diaminomalonsre 589.
— — -dinitroazoxymethan 180.
— -methylen 97.
— — -bromid 349.
— — -carbonsäuren 321, **534**.
— — -cyanid 532.
— — -derivate 83.
— — -diamin **360**, 419, 568.
— — -glycol **341**, 419.
— — -imid **362**, 419.
— — -jodid 349.
— — -oxyd **345**, 419.
— -methyl-glutarsre 531.
— — -glycol 239.
— — -harnsre 606.
— — -methan 33, 91, **92**.
— — -methylendiamin **235**.
— — -oxamid 509.
— — -oxalester 508.
— — -phosphoniumverbindungen 199
— — -pyrazin 447.
— — -stiboniumverbdgn. 204.
Tetra-nitromethan **181**, 450, 454.
— -oxyadipinsäuren 678.
— -oxycarbonsre 641.
— -oxyisovaleriansre 642.
— -oxyvaleriansren 641.
— -propylharnstoff 466.
Tetrinsre 49, 443, **569**.
Tetrolsre 319, 324, **332**.
Tetronal 249.
Tetronsäure 568.
Tetronsulfosre 569.
Tetrose 364, **619**, 638.
Thalliumalkylverb. 212.
Theeröle 101.
Theïn 190, 597, 599, **613**.
Theobroma Cacao 612.
Theobromin 597, 599, **612**.
Theo-bromsäure 289.
— -phyllin 597, 611, **613**.
Theorie, dualistische, elektrochemische 22.
—, Typen, 23, 300, 316.
—, Valenz- 26.
—, Structur 26, 34.
Thermometer 58.
Thetine 403.
Thiacetsäure 302.
Thialdin 232, 233.
Thiazole 310, 479, 495.
Thierstoffe 691.
Thio-acetaldehyd 232.
— -acetale 232.
— -acetamid 310.
— -aceton 249.
— -aether 168.
— -aethylcrotonsre 442.
— -aldehyde 43, 231.
— -alkohole 167.
— -amide 257, **310**, 512.
— -ammelin 494.
— -carbaminsäure 474.
— -carbonylchlorid **459**.
— -cyanessigsäure **494**.
— -cyansäure 492.
— — -anhydrid 493.
— — -ester 458, **494**, 497.
— -cyanursäure 497.
— -dialkylamine 193.
Thio-diaethylamin 193, **858**.
— -dibuttersäure 403.
— -diglycol 351.
— -diglycolsäure 403.
— -dilactylsäure 403.
— -essigsäure **302**, 479.
— -formaethylimid 268.
— -formaldehyd **231**, 495.
— -glycolsäure **408**, 479.
— -harnstoff 476.
— -hydantoïn 403, **479**.
— -ketone 243, 248.
— -kohlensäuren 456, **457**.
Thiol-carbaminsre 474.
[Thiolsäuren] 301.
Thiomilchsäure 403.
Thion-aminsäuren 193.
— -carbaminsäure 475.
— -kohlensäure 456, **458**.
— -kohlenthiolsäure 458.
— -säuren 301.
[— -thiolsäuren] 301.
Thionursäure 602.
Thionyl-aethylamin 188, **193**.
— -aethylendiamin 360.
— -amine 188, **193**.
— -chlorid 193, 471.
— -diaethyl-amin 188, **193**.
— — -hydrazin 195.
— -dialkylamine 193.
— -tetraalkyldiamine 193.
Thiophen 78, 83, 345, 377, 523.
— -carbonsäure 679.
— -verbindungen 377.
Thio-phosgen 457, **459**.
— -propionamid 310.
— -pseudoharnsre 601, 603
— -säuren 256, **301**.
— -schwefelsäuren 172.
— -semicarbazid 480.
Thiosinamin 478.
Thio-sulfosäuren 173.
— -tetraalkyldiamine 193.
— -tolen 446.
— -urethane 475.
— -uramil 601.
— -urazol 840.

Thiosulfo-xanthin 605.
Thiuramdisulfide 476.
Threose 620.
Thrombin 697.
Thymin 598.
Tiglin-aldehyd 238.
— -säure 42, **327**.
Tiglycerinsre 566.
Tischlerleim 702.
Tolan-dibromide 42.
— -dichloride 42.
Toluol 78.
Totalreflectometer 66.
Toxalbumine 693.
Toxine 693.
Trauben-kernöl 330.
— -säure 31, 35, 40, 43, 71, 333, 425, 528, 539, 576, **628**, 629, 679.
— -zucker 135, 136, 262, **655**, Aufbau 660, Raumisomerie 665, 667.
Trehalose 686.
Tri-acetamid 305.
— -acetin 558.
— -acetonamin 252, **253**.
— -acetondialkohol 562.
— -acetondiamin 252, **253**.
— -acetondiharnstoff 467.
— -acetondihydroxylamin 254.
— -acetonhydroxylamin 254.
— -acetonin 253.
— -acetsre 572.
— -acetonylamintrioxim 370.
— -acetylbenzol 369.
— -aethoxylacetonitril 511.
— -aethyl-amin **191**, 195.
— — -aminoxyd **197**, 203.
— — -arsinverbdgn. 203.
— — -betaïn 414.
— — -borin 205.
Triaethylenglycol 340.
Triaethyl-glycocoll 414.
— -guanidin 481.
— -harnstoff 466.
— -hydroxylamin 197.
Triaethylidendisulfonsulfid 232.
Triaethylidentrisulfon 232.
Triaethylin 560.
Triaethyl-isomelamin 500.
— -melamin **499**.
— -phosphinverbindgn. **199**, 203.
— -siliciumvbdgn. 205.
— -stibinverbdgn. 204.
— -sulfoniumjodid 170.
— -thioharnstoff 477, **478**.
Trialkylaminoxyd 197.
Triamidophenol 248.
Triaminooxypyrimidin 611.
Triaminopropan 561.
Triazendicarbonsreamid 485.
Triazoessigsäure 429.
Triazol 262.
Tribrom-acetaldehyd 226.
— -acrylsäure 323.
— -aethylidenglycol 226.
— -benzol 118.
— -bernsteinsäure 528.
— -brenztraubensre 270, **432**.
— -buttersäure 318.
— -essigsäure 316.
— -hydrin 557.
— -methylketol 568, 569.
— -milchsäure **395**, 406.
Tri-butyrin 559.
— -carballylsäure 616.
— -carbamidsäure 470.
— -carbimidester 490.
Trichlor-acetal 227, **229**.
— -acetaldehyd 224, 226.
— -acetyl-acrylsäure 448.
— — -chlorid 117, **316**.
— — -tetrachlorcrotonsäure 251.
— — -trichlorcrotonsre 449.
— -acrylsäure 323.
— -aethan **115**, 364.
— -aether 153.
— -aethylalkohol **140**, 677.
— -aethylen 117.
— -aethylidenglycol 225.
Trichlor-aethylidenmalonsäure 535.
— -aethylidenurethan 462.
— -bernsteinsäure 528.
— -brenztraubensre 432.
— -buttersäure 226, **318**.
— -buttersäurealdehyd 226, 395.
— -butylaldehyd 226.
— -butylalkohol **141**, 677.
— -essigsäure 226, **316**.
— -hydracetylaceton 244, **367**.
— -hydrin 557.
— -isopropylalkohol 141.
— -methan s. Chloroform.
Trichlor-methylparaconsre **582**, 633.
— -methylsulfosre 460.
— -milchsäure **395**, 573.
— -milchsäureamid 604.
— -milchsretrichloraethylidenaetherester 225, **395**.
— -oxybuttersäure 576.
— -propan 557.
— -phenomalsre 448, 537.
— -purin 609.
— -tertiärbutylalkohol 142, 391.
— -valerolactinsre **395**, 406.
— -vinylaethylaether 508.
Trichlorylisocyanursre 492.
Tricosan 93.
Tricyan-chlorid 491.
— -säure 489.
— -triamid 497.
— -wasserstoff 267, **500**.
Tri-decan 93.
— -decylsre 287.
— — -amid 306.
— — -nitril 309.
— -diaethylaminphosphinoxyd 188.
— -formoxim 236.
— -glycolamidsäure **414**, 470.
— -isoamylen 102.
— -jodaldehyd 271.
— -jodaceton 271.

Tri-jodbenzol 118.
— -jodessigsre 271, **817**.
— -ketopentan 564.
— -ketovaleriansre 621.
— -mercuriessigsre 507.
— -mesinsäureester 331, **422**, 637.
— -methyl-acetaldehyd **224**.
— — -acetamid 306.
— — -acetonitril 309.
Trimethyl-acetonylammoniumchlorid 369.
— -adipinsäure 532.
— -äpfelsre 581.
— -aethylen 103.
— -aethylenoxyd 345.
— -aethylmethan 91, 92.
— -amin 24, 32, **191**.
— -arsinverbdgn. 203.
— -benzol 108.
— -bernsteinsäure 521.
— -borin 205.
— -brenztraubensre 242, 247, 392, **482**.
— -butyrobetaïn 418.
— -carbimid 490.
— -carbinol 123, **142**.
— -dihydropyrazol 254.
— -dihydropyridindicarbonsäureester 235.
Trimethylen 97.
— -aethylendiimid 363.
— -bromid 113, 348, **349**, 529, 635.
— -carbonsren 321, 429, 534, 536, 574, 617, 635.
— -chlorobromid 318.
— -chlorid **349**.
— -cyanid 338, **529**.
— -derivate 83.
— -diamin **360**.
— -dibernsteinsre 636.
— -dicarbonsäure 635.
— -dicyanbernsteinsre 681.
— -dimalonsreester 635.
— -diphtalimid 359.
— -disulfid 351.
— -disulfon 351.
— -disulfonsulfid 232.
— -disulfosre 354.
Trimethylen-glycol 141, **340**.
— -glycol-chlorhydrin 346.
— — -diacetat 350.
— -haloïde 349.
— -harnstoff 467.
— -imid 362.
— -mercaptan 350.
— -oxyd 245, **345**.
— -triamin 234.
— -trisulfon 232.
Trimethyl-essigsre 144, **284**, 287, 309.
— -essigsrechlorid 299.
— -glutarsäure 531.
— -glycocoll s. Betaïn.
— -harnsre 606, 613.
— -isomelamin 500.
— -melamin 499.
— -methan 90, **92**.
— -oxyadipinsre 584.
— -phosphinvbdgn. 199.
— -propiobetaïn 417.
— -pyrazolin 251.
— -stibinverbdgn. 204.
— -succinanil 525.
— -sulfoniumjodür 170.
— -tricarballylsäure 616.
— -trimethylendiamin 360.
— -triose 562.
— -vinylammoniumoxydhydrat 192, **856**.
— -xanthin 613.
Tri-myristin 559.
— -natriumphloroglucintricarbonsreester 514.
— -nitro-acetonitril 275, **511**.
— — -aethan 181, 312.
— — -benzol 563.
— — -chlorbenzol 188.
— — -methan **181**, 271.
— — -phenol 454.
— — -trimethylpropan 369.
— -oleïn 559.
Trional 249.
Triosen 562, 638.
Tri-oxaethylamin 357.
— -oximidopropan 564.
— -oxoheptan 565.
Trioxy-adipinsäure 643.
— -buttersäure 620.
— -carbonsrn 642.
— -glutarsren **642**, 671.
— -isobuttersäure 620.
— -methylen 128, **221**. 228, 660.
Tripalmitin 559.
Tripropylaminoxydhydrat 197.
Trisaccharide 687.
Trisbisdiazomethantetracarbonsäure 429.
Tristearin 559.
Trisulfonaceton 249.
Trithio-acetaldehyd **232**.
— -aceton 249.
— -aethylmethylpentan 252.
— -cyanursäureester 499.
— -dibutolacton 403.
— -formaldehyd 232.
— -ketone 232, **249**.
— -kohlensre 456, **459**.
Trypsin 704.
Turanose 687.
Typen, chemische 23, 25.
— gemischte 24, 25.
— Haupt- 24.
— -molecüle 25.
— multiple 24.
— mechanische 23.
— Neben- 24.
— -theorie 23, 300.
Tyrosin 72, 693, 704.

U.

Ueberchlorsreester 166.
Umwandlungstemperatur 54, 70.
Undecan 93.
Undecanonsäure 448.
Undecenylamin 192.
Undecolsre 328, **332**, 448.
Undecylamin 190.
Undecylensre 288, **328**, 330, 566.
Undecylsäure 287, **288**.
Unterchlorigsreester 166.
Uracil 470, 598.
— -carbonsre 592.

Uramidocrotonsreester 607.
Uramil 470, **600**, 608.
Urazol 473.
Ureïde 467, 596, **598**.
Ureoethanol 466.
Urethane **461**, 471.
Urethanessigsäure 462.
Urobutylchloralsre 226, **677**.
Urochloralsre 225, **677**.
Urotropin 234.
Uroxansäure 607.
Ursäuren 596.
Uvinsre 432.
Uvitinsäure 432.
Uvitoninsäure 433.

V.

Valenz 25.
— -theorie 26.
Valeraldehyd 224.
Valeriana officinalis 286.
Valeriansäure 284, **286**.
— -nitril 309.
Valeroïn 367.
Valero-lactam 420.
— -lacton 400, **401**, 402.
— — -carbonsäure 583.
— — -essigsre 584.
Valerylchlorid 299.
Valerylen 108.
Valerylthiocarbimid **497**.
Vaporimeter 138.
Vaseline 95, **96**.
Verbrennung 3.
Verbrennungswärme 75.
Verdauung 693, 697.
Verkettung der Kohlenstoffatome 26.
Verkettungsfähigkeit 32.
Verseifung 156, 276, 291, 294, 305, 554.
Verzuckerung 137.
Verzweigte Kette 33.
Vicia Faba minor 603, *sativa* 603.
Vinaconsäure 574.
Vinol 146.
Vinyl-aether 153.
— -acetonitril 326.
— -acrylsre 333.
— -aethylaether 153, des Aethylenmercaptans 351.
— -alkohol 46, **146**.
— -alkoholform 368.
— -amin 192.
— -bromid 105, 114, 116.
— -chlorid 114, 116, 117.
— -cyanür 323.
— -diacetonamin 252.
— -essigsäure 326.
— -glutarsäure 550.
— -glycolsäure 421.
— -sulfid 169.
— -trichlorid 115.
— -trimethylammoniumoxydhydrat 356.
Violursäure 602.
Viscose 690.
Vitellin 697.
Volemit 647.
Vulcanisiren des Kautschuks 457.

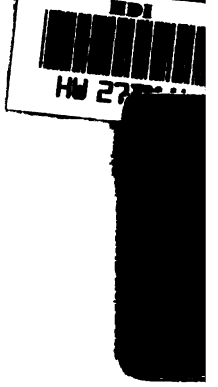
W.

Wachsarten 146, 289, 296.
Wärme, Wirkung auf Kohlenstoffverbdgn 77.
Wallrath 146, **296**, 559.
Wein 137.
— -essig 282.
— -geist 132.
— -säuren 31, 35, 39, 70, 79, 245, 620, **621**, 671, 678.
— -stein 625.
Weissbier 137.
Werthigkeit 25.
Wismuthalkyle 204.
Wollfett 705.
Würtz'sche Reaction 91, 101.

X.

Xanthanwasserstoff 493.
Xanthin 597, 609, **610**, 611, 699.
Xanthochelidonsre 643.
Xanthogen-amide 475.
— -aminsäure 475.
— -säuren 100, 457, 458.
Xantho-proteïnreaction 695.
— -rhamnin 641.
Xeronsäure 544, **547**.
Xylit 637.
Xylochinon 374.
Xylonsäure 642.
Xylose 640.
Xylotrioxyglutarsre 642.
Xylylenbromid 634.

Z.

Ziegenbutter 288.
Zimmtsäure 42.
Zink-aethyl 88, **210**.
— -alkyle 100, 126, 208, **209**, 240.
— -alkylsynthesen 87, 126, 240, 281, 298.
— -chlorid 100, 157.
Zinnalkyle 206.
Zucker 135, 241, 245, **683**.
Zucker-hirse 683.
— -rohr 683.
— -rübe 683.
— -säure 678.

Alphons Bruckmann, Buch- und Kunstdruckerei, München.